

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка кинетической модели синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода

УДК 665.652.72-047.58

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Григорьева Мария Михайловна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ушева Н.В.	К.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	К.Т.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Авдеева И.И.	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ОП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Процессы и аппараты химической технологии	Самборская М.А.	К.Т.Н.		

Томск – 2018 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения
P1	Осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
P2	Осуществлять управление проектом на всех этапах его жизненного цикла
P3	Организовывать и руководить работой команды, вырабатывать командную стратегию для достижения цели
P4	Применять современные коммуникативные технологии в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах) для академического и профессионального взаимодействия
P5	Проводить анализ и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
P6	Определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности, разрабатывать способы ее совершенствования на основе самооценки
P7	Формулировать, разрабатывать и реализовывать методы решения научно-исследовательских задач, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств представлять и защищать результаты
P8	Проводить все стадии проектирования с использованием методов математического моделирования, коммерческих симуляторов и пакетов прикладных программ, в области ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств
P9	Разрабатывать учебно-методическую документацию, ставить новые лабораторные работы, проводить практические занятия по теме, ресурсоэффективности и инжиниринга нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ОП
_____ Самборская М.А.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ61	Григорьевой Марии Михайловне

Тема работы:

Разработка кинетической модели синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	13.03.2018 №1651/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2018
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Процесс синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода; механизм и кинетика синтеза на железных катализаторах. Методика проведения кинетических исследований на экспериментальной каталитической установке.
---------------------------------	--

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	1. Литературный обзор: 1.1 Общие сведения о процессе; 1.2 Катализаторы синтеза углеводородов из CO и H ₂ ; 1.3 Основные стадии механизма процесса; 1.4 Кинетика процесса; 1.5 Реакторы для синтеза углеводородов из CO и H ₂ . 2. Объект и методы исследования. 3. Расчеты и аналитика - Анализ экспериментальных данных; - Разработка кинетической модели; - Результаты проведенного исследования. 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение. 6. Социальная ответственность. 7. Заключение.
Перечень графического материала	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Криницына Зоя Васильевна
Социальная ответственность	Авдеева Ирина Ивановна
Раздел ВКР, выполненный на иностранном языке (Literaturübersicht)	Щеголихина Юлия Викторовна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Литературный обзор	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	22.01.2018

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ушева Н.В.	К.Х.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM61	Григорьева Мария Михайловна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ61	Григорьевой Марии Михайловне

Школа	ИШПР	Отделение	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	...
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	...
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	...

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	...
2. Разработка устава научно-технического проекта	...
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	...
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	...

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. «Портрет» потребителя результатов НТИ
2. Сегментирование рынка
3. Оценка конкурентоспособности технических решений
4. Диаграмма Исикава
5. График проведения и бюджет НТИ
6. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ
7. Потенциальные риски

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.2018
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	К.Т.Н.		01.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ61	Григорьева Мария Михайловна		01.03.2018

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ61	Григорьевой Марии Михайловне

Школа	ИШПР	Отделение	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения

*Объект исследования – процесс синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода;
Рабочая зона – аудитория, которая оборудована системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением. Рабочее место – стационарное, оборудованное компьютером.
Область применения – нефтехимическая промышленность.*

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность:

1.1 Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;
- действие фактора на организм человека;
- приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ).
- предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства).

1.2 Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:

- механические опасности (источники, средства защиты);
- термические опасности (источники, средства защиты);
- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);
- пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

В производственной среде и при применении вычислительной техники вероятно воздействие следующих вредных факторов:

- освещение;
- шум;
- электромагнитные излучения;
- микроклимат,
- вредные вещества.

Психофизические факторы:

- Физические перегрузки
- Эмоциональные перегрузки
- Умственное перенапряжение
- Монотонность труда

Средства защиты: хлопчатобумажные костюмы, защитные очки, ботинки кожаные, перчатки фильтрующие противогазы, каска.

К опасным факторам относятся:

- горючесть, взрывоопасность и токсичность веществ, применяемых и получаемых на установке;
- статическое электричество;
- электрический ток;

превышение токсичных веществ в воздухе рабочей зоны.

СанПиН 2.2.4.548-96 «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».

СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки»

ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Основными загрязнителями атмосферы на производстве являются:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Сероводород; - Аммиак; - Оксид углерода(II); - Бензол; - Ртуть <p>Повышения экологической безопасности можно достигнуть путем снижения выбросов во время эксплуатации за счет использования, улучшенных фильтрационных и очистительных сооружений.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Возникновение ЧС, требующих обеспечения электро- и пожаровзрывобезопасности на рабочем месте.</p> <p>Перечень возможных ЧС:</p> <ul style="list-style-type: none"> - пожар; - взрыв; - разлив продуктов/компонентов производства; <p>Для обеспечения безопасной эксплуатации установки предусмотрена рациональная технологическая схема с комплексной автоматизацией технологического процесса, позволяющая обеспечить его непрерывность и стабильную работу оборудования. Предусмотрено отключение электрооборудования со щита операторной.</p> <p>ГОСТ Р 22.3.03-94 «Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Защита населения. Основные положения».</p>
<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>К нормативным актам, регулирующим вопросы охраны труда, в первую очередь относится Трудовой кодекс Российской Федерации. Для обеспечения безопасности на рабочем месте необходимо руководствоваться санитарными нормами и правилами.</p> <p>СанПиН 2.2.4.1294-03 «Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений»;</p> <p>ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»;</p> <p>Н 15-ФЗ "Об охране здоровья граждан от воздействия окружающего табачного дыма и последствий потребления табака».</p> <p>Для снижения вредного воздействия химических факторов работникам производства выдается молоко питьевое в количестве 0,5 литра за смену для выведения из организма токсических веществ.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику			01.03.2018	
Задание выдал консультант:				
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Авдеева И.И.	-		01.03.2018
Задание принял к исполнению студент:				
Группа	ФИО		Подпись	Дата
2КМ61	Григорьева Мария Михайловна			01.03.2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Уровень образования – магистратура
Отделение химической инженерии
Период выполнения – весенний семестр 2017/2018 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация
(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2018
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
15.03.2018	Литературный обзор	20
22.03.2018	Объект и методы исследования	10
25.04.2018	Экспериментальная часть	25
03.05.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
10.05.2018.	Социальная ответственность	15
20.05.2018	Раздел ВКР на иностранном языке (Literaturübersicht)	15

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ушева Н.В.	к.х.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Процессы и аппараты химической технологии	Самборская М.А.	к.т.н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 117 страницы, 37 рисунков, 28 таблиц, 69 источников и 6 приложений.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша (СФТ), катализатор, математическое моделирование, кинетика.

Объектом исследования является процесс синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода и кинетическая модель синтеза, протекающего на ультрадисперсном железном катализаторе.

Цель работы – разработка кинетической модели синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода.

В результате экспериментальных исследований были получены данные о составе газообразного и жидкого продуктов синтеза. Отличительной особенностью протекания синтеза на данном катализаторе является высокий выход таких компонентов как изоалканы, циклоалканы и арены. С учётом внутригруппового распределения углеводородов по числу атомов углерода в молекуле сформирована кинетическая модель, оценены значения кинетических констант и проведены исследования по влиянию параметров на выход продуктов синтеза.

В разделе финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение определена ресурсная (ресурсосберегающая), финансовая, бюджетная, социальная и экономическая эффективность исследования.

В разделе социальная ответственность выполнен анализ вредных и опасных факторов, способов защиты людей, разработаны мероприятия в условиях чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2013.

Оглавление

Введение	12
1 Обзор литературы	13
1.1 Общие сведения о процессе	13
1.2 Катализаторы синтеза углеводородов из CO и H ₂	14
1.3 Основные стадии механизма процесса	15
1.3.1 Адсорбция реагентов на поверхности катализатора	15
1.3.2 Образование активных частиц	16
1.3.3 Стадия роста цепи	17
1.3.4 Обрыв цепи	20
1.3.5 Десорбция продуктов	21
1.3.6 Вторичные, побочные реакции	21
1.3.6.1 Образование изопарафинов	21
1.3.6.2 Вторичные превращения олефинов	23
1.3.6.3 Образование ароматических углеводородов	24
1.4 Кинетика процесса	24
1.5 Реакторы для синтеза углеводородов из CO и H ₂	26
2 Объект и методы исследования	36
3 Расчет и аналитика	38
3.1 Анализ экспериментальных данных	38
3.2 Разработка кинетической модели	41
3.3 Результаты проведенного исследования	43
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	52
5 Социальная ответственность	68
Заключение	80
Список публикаций студента	82
Список используемых источников	83
Приложение А Выход газообразных продуктов синтеза Фишера-Тропша	91
Приложение Б Выход жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша	92

Приложение В Программа расчета кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе в среде Pascal	95
Приложение Г Значения предэкспоненциальных множителей и энергий активаций для реакций синтеза Фишера-Тропша	100
Приложение Д График проведения НИОКР	102
Приложение Е Literaturübersicht	104

Введение

Истощение мировых запасов нефти, удорожание энергоносителей, резкое ухудшение экологической ситуации внесло существенные изменения во взгляды на будущее энергоемких отраслей промышленности и роль различных источников углеводородного сырья [1]. Все более необходимым становится изменение стратегии получения и использования энергоносителей за счет увеличения производства альтернативных источников углеводородных ресурсов. Главным направлением в производстве топлива на базе таких ресурсов является получение синтез-газа с последующей переработкой его в углеводороды по методу Фишера-Тропша.

По существу, синтез-газ является унифицированным сырьем для производства жидких и твердых углеводородных продуктов. Смесь CO и H₂ может быть получена практически из любого углеродсодержащего материала, в первую очередь из угля, торфа, горючих сланцев, а также природного и попутного нефтяного газа, древесины и т.д. Таким образом, синтез Фишера-Тропша составляет основу большинства процессов получения жидких углеводородных продуктов через синтез-газ, таких, как CTL (уголь в жидкость), BTL (биомасса в жидкость), GTL (газ в жидкость). Их зачастую объединяют в один процесс – XTL, подчеркивая тем самым, что для получения жидких углеводородов используется любое органическое сырье [2].

В зависимости от целевой направленности различают два вида технологий XTL: процессы получения широкой фракции углеводородов («синтетической нефти») и технологии получения товарных моторных топлив (дизельного топлива и реактивного керосина).

Синтез Фишера-Тропша – основная стадия любого процесса XTL, поскольку именно он отвечает за количество и качество получаемых углеводородных продуктов.

1 Обзор литературы

1.1 Общие сведения о процессе

Синтез Фишера-Тропша представляет собой гетерогенную каталитическую реакцию, которая превращает синтез-газ, то есть смесь монооксида углерода (CO) и водорода (H₂) в основном в линейные углеводороды в диапазоне от C₁ до C₁₀₀. В процессе синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша образуется широкая фракция углеводородов, от метана до высокомолекулярных парафинов, в небольших количествах – кетоны, карбоновые кислоты и эфиры. Активными компонентами катализаторов процесса Фишера-Тропша служат переходные металлы VIII группы Периодической системы (в основном Ni, Fe, Co, Ru) на различных пористых носителях. В промышленности, как правило, используются железные и кобальтовые катализаторы [3,4].

Синтез углеводородов из CO и H₂ является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Он осуществляется при нормальном и повышенном давлениях в интервале температур 160–375 °C [5].

Чаще всего синтез Фишера-Тропша описывают уравнениями образования целевых продуктов – углеводородов. Однако количество реакций, включающих продукты, формирующиеся на катализаторах в условиях проведения синтеза, заметно больше. К ним, в частности, можно отнести следующие уравнения [6]:

- 1) $n\text{CO} + (2n + 1) \text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ (синтез алканов),
- 2) $n\text{CO} + (2n + 1) \text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$ (синтез алкенов),
- 3) $n\text{CO} + (2n + 1) \text{H}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + n\text{H}_2\text{O}$ (синтез спиртов),
- 4) $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (гидрирование оксида углерода до метана),
- 5) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (равновесие водяного газа),
- 6) $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ (реакция Белла-Будуара или диспропорционирование CO).

В общем случае конечными жидкими продуктами этих реакций являются алканы, алкены и спирты. При этом реакции 1) и 2) являются основными, поскольку позволяют получать целевые продукты – жидкие и твердые углеводороды с числом атомов углерода, превышающим пять.

Строго говоря, с точки зрения термодинамики возможно образование из CO и H₂ углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения, кроме ацетилена. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов повышается с увеличением длины цепи [7].

1.2 Катализаторы синтеза углеводородов из CO и H₂

Одна из главных проблем при создании каталитических систем для синтеза углеводородов из CO и H₂ состоит в обеспечении оптимальной селективности, которая, во многом, определяется составом катализатора. Отличительными свойствами катализаторов являются: использование различных носителей и присутствие добавок, оказывающих промотирующее воздействие, необходимость предварительной активации катализаторов водородом (восстановление) и реакционной смесью в условиях синтеза.

Традиционные катализаторы синтеза углеводородов получают на основе железа и кобальта. Кобальтовые катализаторы, по оценке авторов [8], могут использоваться при сравнительно невысоких температурах и характеризуются: повышенной селективностью в отношении образования высокомолекулярных углеводородов; образованием небольших количеств олефинов (обычно 10-20 %), изопарафинов и ароматических соединений (при высокой температуре синтеза); незначительной активностью в превращении водяного газа и реакции Белла-Будуара; менее склонны к карбидообразованию и окислению.

Железные катализаторы, по сравнению с кобальтовыми, работают при повышенных температурах (250-300 °C) и, как показано в работе [9], характеризуются образованием низкомолекулярных продуктов, высокой селективностью по углеводородам изостроения (до 10-15 %), образованием заметных количеств спиртов и альдегидов.

1.3 Основные стадии механизма процесса

Основные этапы химических превращений смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ на катализаторе описываются механизмом, который объединяет каталитические и полимеризационные стадии. Можно выделить следующие основные этапы [10]:

- 1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- 2) образование активных частиц;
- 3) рост углеводородной цепи;
- 4) обрыв цепи;
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора;
- 6) вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора;
- 7) вторичные, побочные реакции.

1.3.1 Адсорбция реагентов на поверхности катализатора

Первой стадией синтеза углеводородов является адсорбция реагентов на поверхности катализатора. Водород имеет возможность адсорбироваться на металлах VIII группы как в молекулярных, так и в атомных формах. Хемосорбция водорода на металлах Fe, Ni, Co, применяемых для синтеза углеводородов, мало чем отличается. Потому что катализаторы оказывают разное воздействие на реакции, возможно представить, что хемосорбция водорода не играет значимой роли в этом процессе. Активность катализатора и его селективность определяются природой адсорбции CO, которая на порядок выше, чем адсорбция водорода, адсорбция CO вероятна как на металлических, так и на оксидных компонентах катализатора.

На первоначальной стадии адсорбирование CO носит ассоциативный характер.

Адсорбирование оксида углерода на металле имеет возможность реализоваться в линейной форме или же форме перемишки с участием 1-го, 2-х или же больше поверхностных атомов металла.

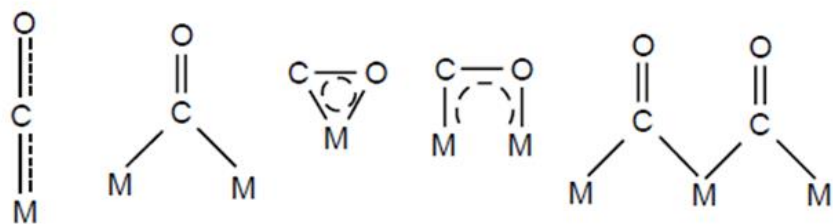


Рисунок 1 – Формы адсорбированного оксида углерода

Общее количество адсорбированного СО зависит от размера частиц металла и температуры, при которой протекает адсорбция. Было обнаружено, что диссоциация СО протекает на богатых энергией участках поверхности катализатора. После их заполнения молекулярная адсорбция СО становится наблюдаемой.

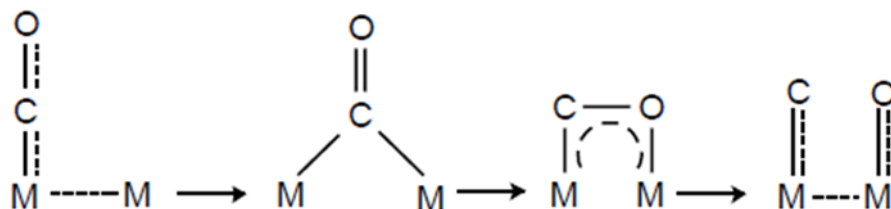


Рисунок 2 – Диссоциация СО на поверхности катализатора

Диссоциация облегчается за счет повышения температуры. Доля молекул адсорбированной окиси углерода часто составляет менее 30 % от общего объема адсорбированного газа.

1.3.2 Образование активных частиц

В процессе Фишера-Тропша, реакция окиси углерода с водородом протекает на поверхности катализатора, в котором СО располагается в адсорбированном состоянии. В зависимости от катализатора и условия проведения процесса, водород имеет возможность вступать в реакцию в газовой фазе или адсорбироваться на поверхности катализатора.

При взаимодействии СО и H_2 на катализаторе образуются фрагменты, которые содержат и не содержат кислород.

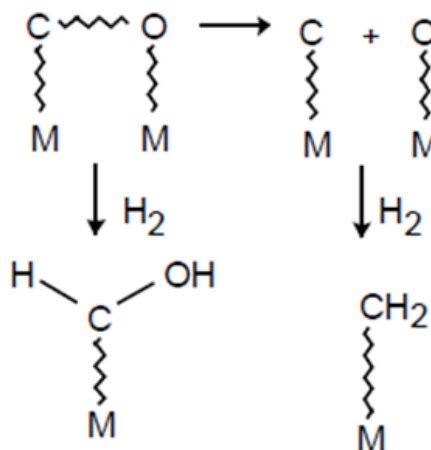
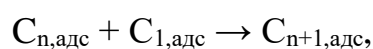


Рисунок 3 – Взаимодействие CO и H₂ на катализаторе

В условиях синтеза на поверхности катализатора расположен ряд активных веществ (C, CO, CO₂, H₂O, O, H, H₂ и т.д.), которые одновременно сосуществуют и взаимодействуют друг с другом с образованием продуктов реакции. Поскольку стехиометрию поверхности частиц, которые участвуют в последующем процессе полимеризации, трудно определить экспериментально, используют CH_x или CH_xO обозначения для насыщенных или ненасыщенных кислородом молекул. Таким образом, механизм взаимодействий в процессе синтеза Фишера-Тропша является очень сложным и требует дальнейшего изучения с целью повышения эффективности его промышленного использования.

1.3.3 Стадия роста цепи

В общем виде стадия роста цепи может быть представлена следующим образом [10]:



Выделено три основных механизма роста цепи процесса синтеза Фишера-Тропша [10]:

1. Диссоциативный механизм. Согласно данному механизму лимитирующей стадией считается диссоциативная адсорбция CO. Частичному гидрированию с образованием частиц карбена подвергается углерод,

образующийся при адсорбции. Далее частицы карбена быстро полимеризуются. Схема процесса имеет следующий вид:

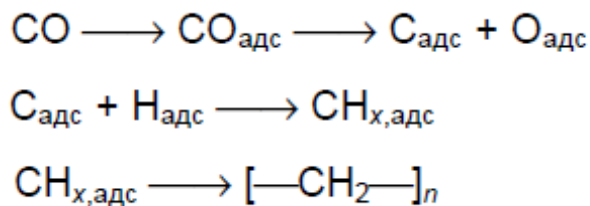


Рисунок 4 – Схема диссоциативного механизма

2. Полимеризационно-конденсационный механизм. Рост цепи происходит за счет поликонденсации интермедиатов:

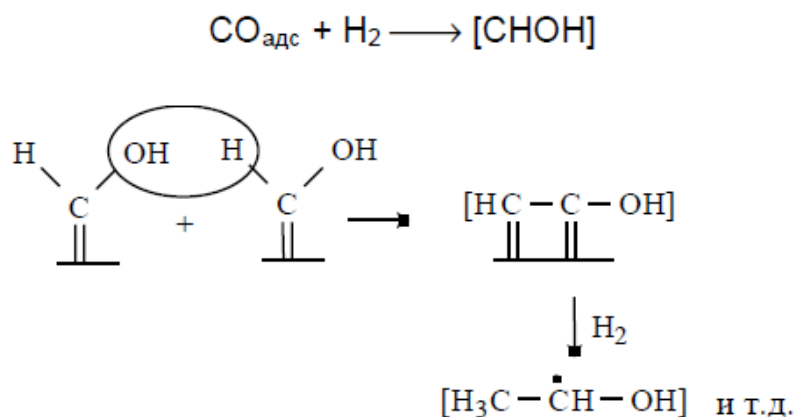


Рисунок 5 – Схема полимеризационно-конденсационный механизма

3. Рост цепи за счет внедрения CO. По данному механизму адсорбированная молекула CO внедряется по связи М-С. Внедрение происходит между поверхностным атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи:

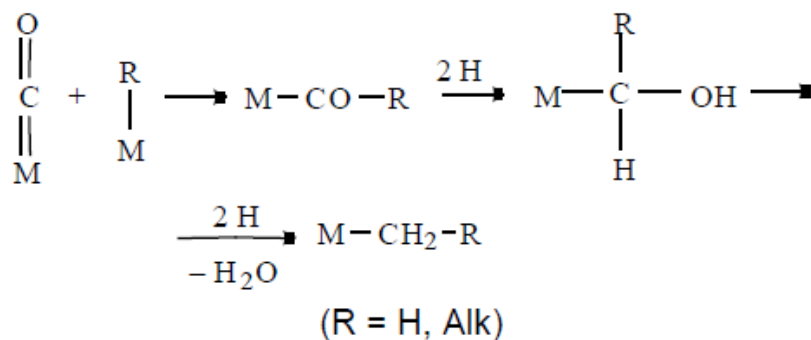


Рисунок 6 – Схема механизма роста цепи за счет внедрения CO

Согласно этим механизмам продуктами реакций являются алканы, которые подчиняются законам полимеризации. Однако, продукты образующиеся во время синтеза содержат в себе еще олефины, изоалканы, а также кислородсодержащие соединения. В связи с этим были предложены более сложные механизмы, представляющие комбинацию трех основных моделей. Одним из известных является механизм, предложенный А.Н.Башкировым, применяющийся к катализу на железном катализаторе. Согласно этому механизму, первичным комплексом является HCOH-фрагмент, гидрирующийся с образованием фрагментов CH₂OH и CH₂.

Далее образовавшиеся первичные продукты взаимодействуют друг с другом, давая вторичный кислородсодержащий комплекс, который в свою очередь присоединяется к первичным кислородсодержащим фрагментам, тем самым обеспечивая конденсационный рост цепи. Схему преобразования может быть записана следующим образом [10]:

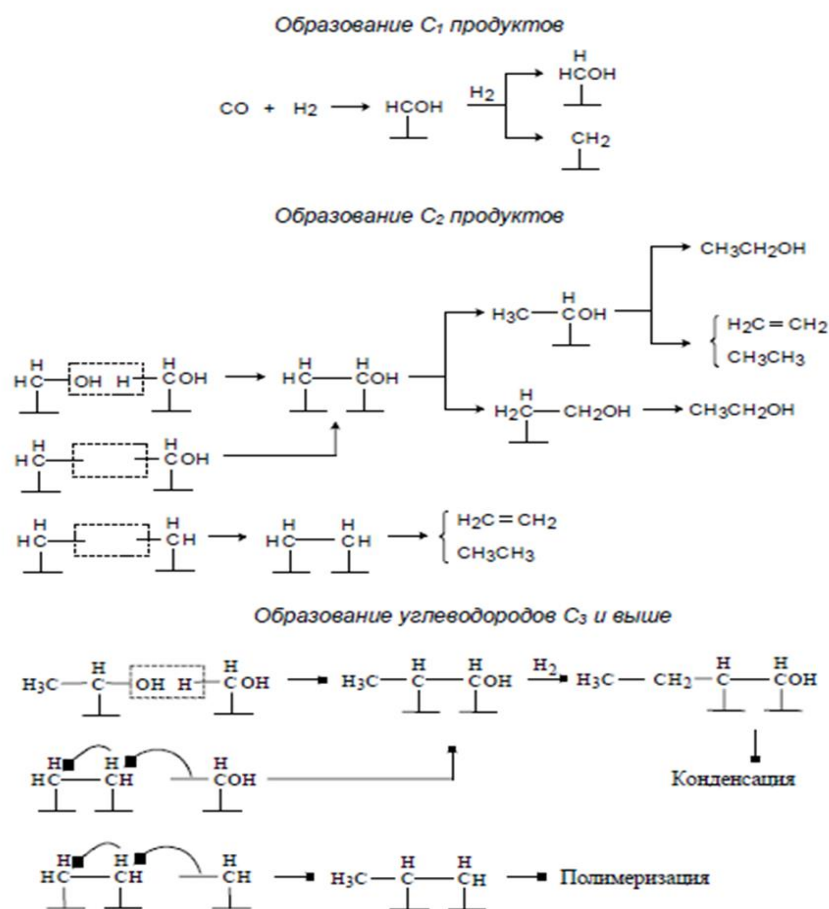


Рисунок 7 – Схема механизма процесса Фишера-Тропша по Башкирову

Драй [10] предложил механизм синтеза Фишера-Тропша на железном катализаторе. Суть механизма заключается в образовании преимущественно радикалов, которые не содержат кислород. Рост цепи осуществляется путем полимеризации или включения CO (рис. 8).

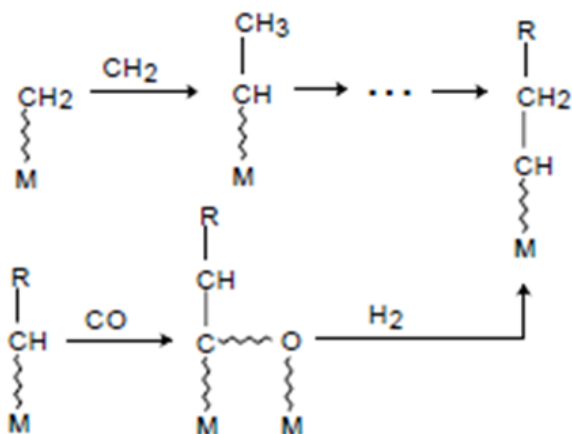


Рисунок 8 – Рост углеводородной цепи

1.3.4 Обрыв цепи

Посредством β -элиминирования водорода или при взаимодействии с молекулярным водородом или CO_2 , происходит обрыв цепи, которая не содержит кислород.

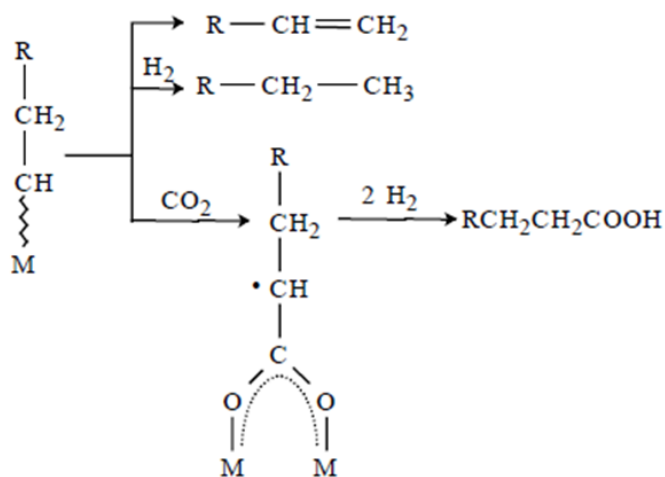


Рисунок 9 – Схема стадии обрыва цепи, не содержащей кислород

Цепь, содержащая атом кислорода, обрывается при взаимодействии с водородом или водой с образованием кислородсодержащих продуктов:

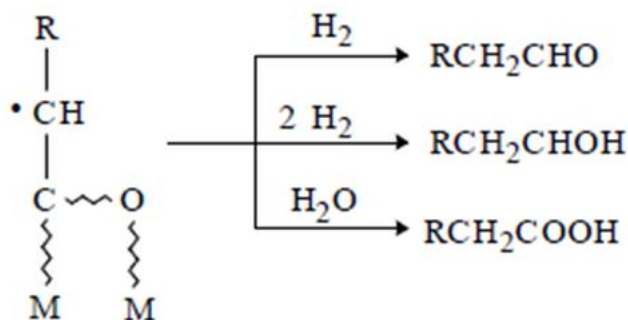


Рисунок 10 – Схема стадии обрыва цепи, содержащей кислород

1.3.5 Десорбция продуктов

Процесс синтеза Фишера-Тропша на металлических катализаторах происходит в системе, состоящей из газовой фазы, которая включает реагенты CO и H₂, углеводороды C₂-C₄ и CO₂, и жидкой фазы, которая представляет собой смесь жидких углеводородов C₅-C₁₈ и растворенных в них твердых продуктов, катализатора – твердая фаза.

Десорбция в реальной каталитической системе затруднена из-за диффузии через слой ранее образованных жидких продуктов. Из-за того, что продукты накапливаются в зернах катализатора, время контакта увеличивается, и вторичные превращения начинают протекать в большей степени.

1.3.6 Вторичные, побочные реакции

Механизм образования таких продуктов как изопарафины, ароматические соединения, а также механизм вторичных превращений олефинов отличаются от рассмотренных выше преобразований, поэтому целесообразно рассмотреть данные механизмы более подробно.

1.3.6.1 Образование изопарафинов

Изопарафины образуются на стадии роста цепи, в результате взаимодействия растущей цепи и поверхностных фрагментов с образованием α-метилзамещенных алканов, а также в результате вторичных превращений

олефинов, которые были получены при изомеризации CO и H₂ на кислотных центрах катализатора.

Драй предложил схему, объясняющую преимущественное образование монометильных изомеров. Согласно этой схеме, в ходе роста цепи образуются маталлоциклопропановые интермедиаты [10]:

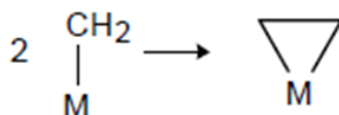


Рисунок 11 – Образование маталлоциклопропанового интермедиата

Далее происходит встраивание метиленовых групп по связям маталлоциклопропанового фрагмента, после чего образуется нестабильный четырехчленный поверхностный комплекс и последующая перегруппировка в трехчленный цикл:

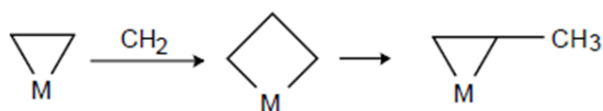


Рисунок 12 – Схема образования трехчленного цикла

Возможны следующие варианты протекания реакции:

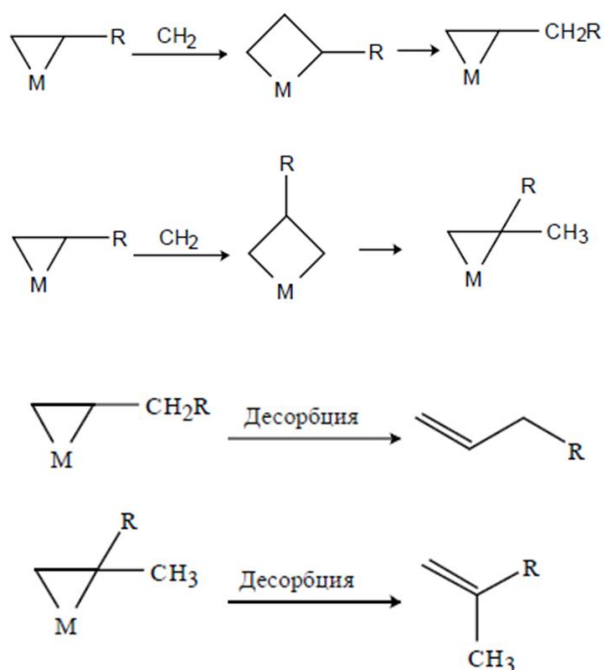


Рисунок 13 – Схема превращения трехчленного цикла

1.3.6.2 Вторичные превращения олефинов

Для вторичного превращения олефин должен хемосорбироваться на некотором вакантном активном центре роста цепи. Наличие вакантных центров встречается редко, поскольку поверхность катализатора почти полностью покрыта различными фрагментами. Следовательно, олефины, находящиеся в непосредственной близости к активному центру, имеют шанс повторно адсорбироваться.

Олефины, образующиеся при взаимодействии CO и H₂, после вторичной адсорбции на кислотных центрах катализатора могут подвергаться цис-транс-изомеризации, сдвигу двойной связи, скелетной изомеризации, циклизации, переносу водорода, полимеризации.

Сдвиг двойной связи и образование олефинов на катализаторе может протекать в соответствии со схемой, показанной на рисунке 14.

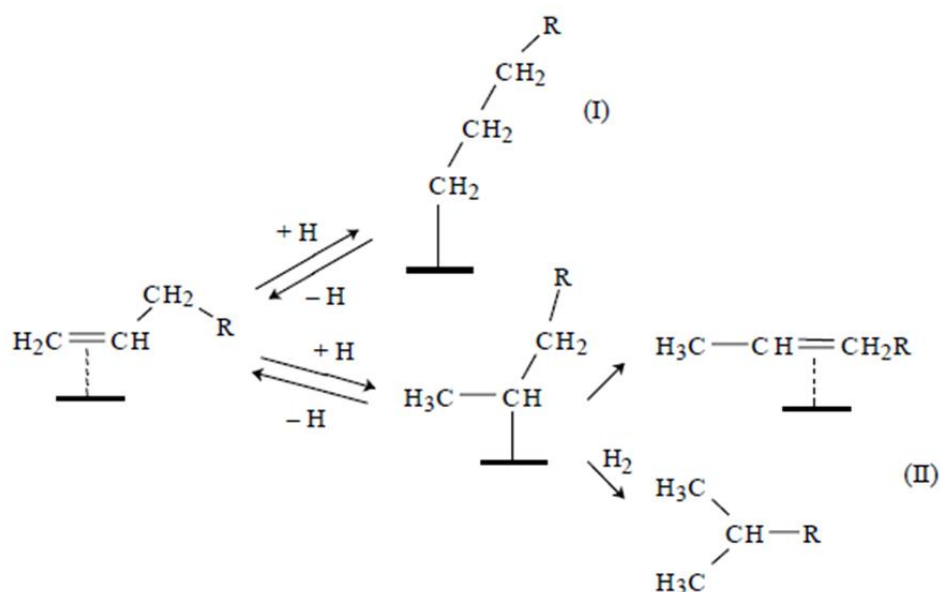


Рисунок 14 – Сдвиг двойной связи и образование олефинов

Согласно этой схеме механизма, изомеризация протекает на тех же центрах, где осуществляется и синтез углеводородов из CO и H₂. На кислотных центрах катализатора могут возникать два типа превращений: 1) прямая скелетная изомеризация в изоалкены и их последующее гидрирование с переносом водорода; 2) разложение олигомеров, образующихся на кислотных центрах.

1.3.6.3 Образование ароматических углеводородов

Появление ароматических соединений в продуктах синтеза Фишера – Тропша нетипичное явление. Такие соединения появляются, если процесс протекает на бифункциональных катализаторах при повышенных температурах. Образование ароматических углеводородов можно описать в два этапа [10]:

- получение ненасыщенных промежуточных соединений (диенов, триенов) в результате гидрирования;
- циклизация ненасыщенных соединений.

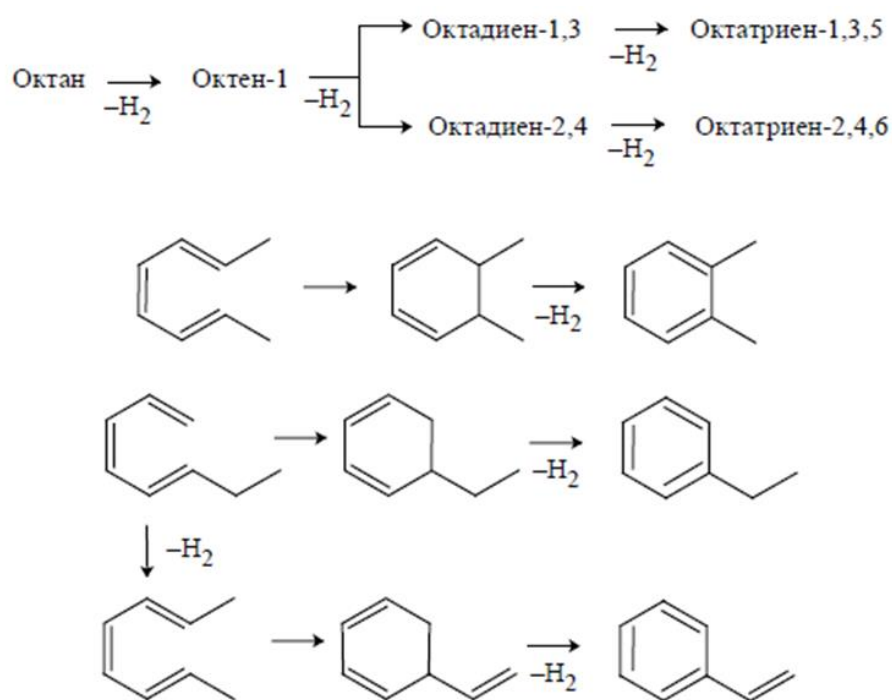


Рисунок 15 – Схема ароматизации октана и 1-октена

1.4 Кинетика процесса

Основной проблемой при описании кинетики процесса синтеза Фишера-Тропша является сложность механизма протекания реакций, а также наличие различных вариантов механизма. Механизм зависит от вида поверхности, от выбранных элементарных стадий реакций, в результате чего получаются различные степенные выражения для кинетики. Однако, уравнения Лэнгмюра-Хиншельвуда и Или-Ридила, описывающие образование углеводородов на

поверхности катализатора, способны объяснить более широкий диапазон данных, чем выражения степенного закона.

В большинстве случаев скорость процесса определяется скоростью образования мономера. Расчетные выражения скорости будут различаться в основном от природы мономера и от адсорбции CO, H₂ и продуктов (H₂O и CO₂) на поверхности катализатора. Скорость, как правило, зависит как от парциального давления CO, так и от H₂. Большинство выражений скорости содержат множитель P_{CO} в знаменателе. В случае степенных законов, рекомендуются порядок реакции меньше нуля, указывая, что CO адсорбируется сильнее при высоком уровне покрытия и замедляет скорость реакции. Прогнозируемые порядки реакции для CO и H₂ находятся в диапазоне 1,0-0,5 и 0,5-2,0 соответственно. Энергии активации охватывают диапазон 80-130 кДж/моль [6].

Типовые уравнения скорости, приведены в таблице 1 [11]. При использовании железного катализатора отношение H₂/CO, как правило, ниже, чем на кобальтовом катализаторе, так как такое соотношение способствует реакции конверсии водяного газа (CO + H₂O = H₂ + CO₂), на месте восполняющей недостаток водорода.

Таблица 1 – Типовые уравнения скорости для железного и кобальтового катализаторов

Кобальтовый катализатор	Железный катализатор
$-r_{CO} = kP_{CO}^{-0.2}P_{H_2}^{0.7}$ (a)	$-r_{CO} = kP_{H_2}$ (e)
$-r_{CO} = \frac{aP_{CO}P_{H_2}}{(1+bP_{CO})^2}$ (b)	$-r_{CO} = kP_{CO}^mP_{H_2}^n$ (f)
$-r_{CO} = \frac{aP_{CO}^mP_{H_2}^n}{1+bP_{CO}}$, где $m = 0.5 - 0.6, n = 0.6 - 0.9$ (c)	$-r_{CO} = \frac{aP_{CO}P_{H_2}}{1+bP_{CO}+cP_{H_2O}}$ (g)
$-r_{CO} = \frac{aP_{CO}^{0.5}P_{H_2}^{0.5}}{(1+bP_{CO}^{0.5})^2}$ (d)	$-r_{CO} = \frac{aP_{CO}P_{H_2}}{(1+bP_{CO}+cP_{H_2O})^2}$ (h)

Существует множество уравнений скорости синтеза [11,12] широкий диапазон энергий активации как для Co, так и для Fe катализаторов. Это вызывает вопросы о том, какие из этих данных, кинетические параметры и выражения скорости могут быть использованы при разработке кинетических моделей синтеза Фишера-Тропша. В таблице 2 [11] приведены значения энергий активации для различных уравнений скоростей реакций (таблица 1).

Таблица 2 – Значения энергии активации для реакций на железном катализаторе

Температура, °C	Уравнение скорости	Энергия активации, кДж/моль.
220-260	e	103
220-280	f	89
210-270	h	81
220-260	g	105

Почти все кинетические выражения, для катализаторов на основе кобальта, имеют различные формы, в отличии от выражений для катализаторов на основе железа. Как правило, эти кинетические уравнения имеют квадратичный знаменатель.

1.5 Реакторы для синтеза углеводородов из CO и H₂

Производительность катализаторов синтеза углеводородов в первом промышленном производстве, организованном в предвоенной Германии из угля (CTL), не превышала 10 кг/м³_{кат}·ч [8]. Эта технология соответствовала первому поколению производств синтетических углеводородов. В настоящее время крупными компаниями Sasol и Shell реализовано третье поколение технологий синтетических углеводородов из природного газа (GtL): производительность катализатора по углеводородам C₅₊ достигает 100-130 кг/м³_{кат}·ч, а мощность одного из самых крупных заводов (Pearl GTL, Shell, Катар) составляет 6 млн. тонн в год [13-15]. Следующее поколение технологий

GtL предполагает использование более производительных катализаторов ($300 \text{ кг/м}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$ и выше), которые должны работать при высоких нагрузках по перерабатываемому синтез-газу ($3000\text{-}5000 \text{ ч}^{-1}$) [16]. В настоящее время разработаны катализаторы, удельная активность которых позволяет проводить процесс при высоких нагрузках по газу, однако основным фактором, препятствующим созданию высокопроизводительного и селективного синтеза углеводородов, является недостаточный теплоотвод из зоны реакции, а также ограниченный массообмен между синтез-газом, жидкими продуктами реакции и твёрдым катализатором [17].

Селективность синтеза Фишера-Тропша по отношению к углеводородам C_{5+} сильно зависит от температуры и резко снижается при её повышении [18, 19]. Эффективный отвод большого количества тепла в ходе синтеза представляет собой довольно трудную задачу и требует ее решения, как на стадии проектирования, так и в процессе эксплуатации промышленных реакторов. Градиент температур возможен, как в отдельной грануле катализатора, приводящий к ее локальным перегревам, так и в слое контактной массы [20, 21]. В результате нарушается изотермичность слоя и, как следствие, изменяется селективность процесса, снижается производительность катализатора по заданной фракции углеводородов. Поэтому для эффективного управления селективностью процесса необходим жесткий контроль температуры каталитического слоя и обеспечение его изотермичности [22].

Для реализации синтеза в промышленных условиях разработаны реакторы полочного типа (аксиальные и радиальные), с псевдоожиженным слоем катализатора, трехфазные суспензионные реакторы (slurry reactor), а также трубчатые [24-27].

Реакторы полочного типа (рис. 16, а) широко используются в промышленности (производство аммиака, метанола и др.), благодаря чему накоплен большой опыт проектирования, изготовления и эксплуатации данных реакторов. Процесс синтеза Фишера-Тропша в реакторах данного типа протекает адиабатически (при срабатывании 1 % СО температура газовой смеси

возрастает примерно на 15 °С), что может привести к перегреву катализатора. Это накладывает ограничения по степени превращения СО на одной полке. Из-за низкой степени превращения СО на отдельной полке возникает необходимость создания многополочного реактора с охлаждением реакционного газа между полками. Для достижения степени превращения СО 25 % необходимо не менее 10 полок, а это ведет к росту гидравлического сопротивления, усложнению конструкции реактора.

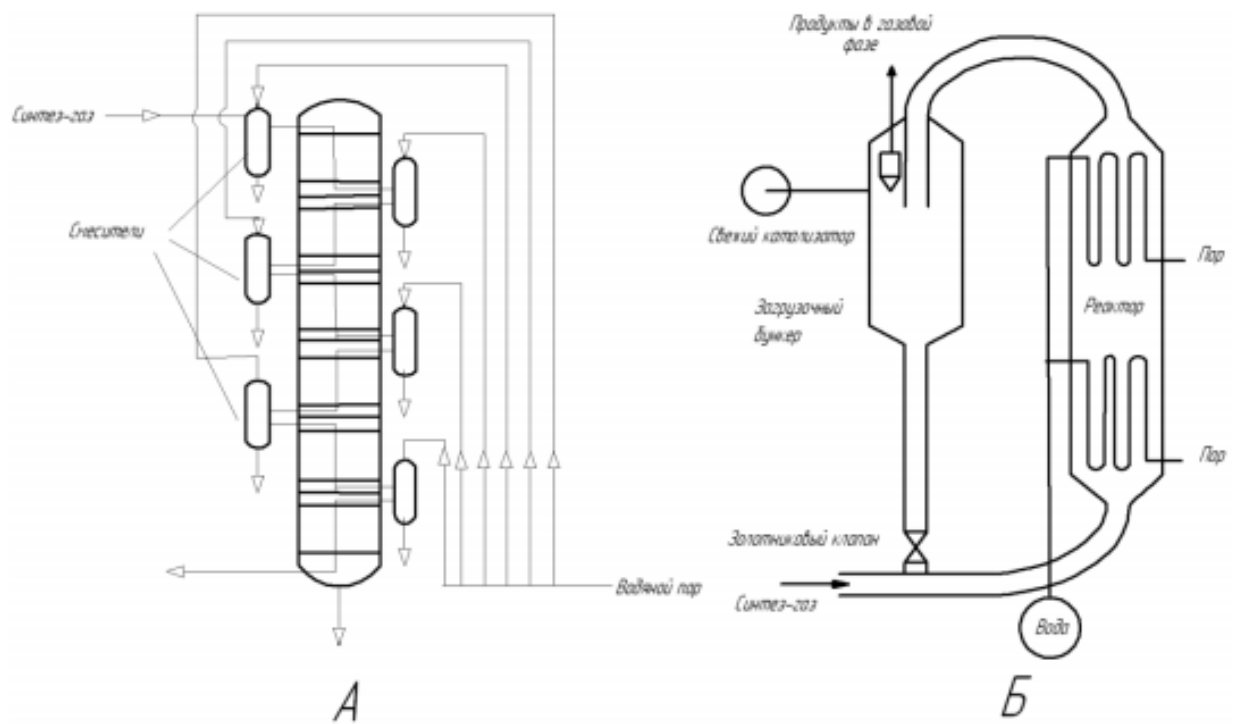


Рисунок 16 – Реакторы синтеза Фишера–Тропша: А – полочный; Б – реактор с циркулирующим слоем катализатора

В полочном реакторе аксиального типа сложно обеспечить межступенчатое охлаждение реакционного газа, так как традиционная система терморегулирования с вводом холодных байпасов между полками катализатора, кроме конструкционных сложностей и нерационального использования тепла, имеет еще один недостаток – при таком способе охлаждения может произойти конденсация и залив слоя катализатора углеводородами.

В работе [28] показано, что использование контактных устройств с циркулирующим взвешенным слоем порошкообразного катализатора (ЦКС) позволяет существенно улучшить теплообмен в системе и облегчить процесс загрузки-выгрузки катализатора. Взвешенный слой катализатора организуется за счет подачи синтез-газа в нижнюю часть реактора с большой скоростью (рис. 16, б). Частицы катализатора, продукты синтеза и остаточный газ выводятся сверху реактора и попадают в циклон возврата, где происходит отделение продуктов реакции от катализатора. Отличительной особенностью данного типа реакторов является получение легких фракций углеводородов с высоким содержанием в них олефинов (70 % в бензиновой фракции и 50 % в дизельной) [29,30].

Основными их недостатками являются непростая конструкция и дороговизна изготовления, сложность управления процессом, низкое содержание катализатора в реакционном объеме и его небольшой срок службы. Масштабирование таких аппаратов затруднено из-за неопределенности гидродинамической обстановки в циркулирующем взвешенном слое катализатора. В настоящее время компания «Sasol» отказалась от их использования в пользу суспензионных реакторов [31].

Осуществить эффективный отвод тепла из зоны реакции и создать условия близкие к изотермическим удалось при осуществлении синтеза в сларри-реакторах [32-34]. В сларри-реакторе (рис.17) малые частицы катализатора (1-100 мкм) суспендированы в жидкой фазе, через которую барботирует газ, так что псевдоожиженный слой катализатора находится в трехфазной системе.

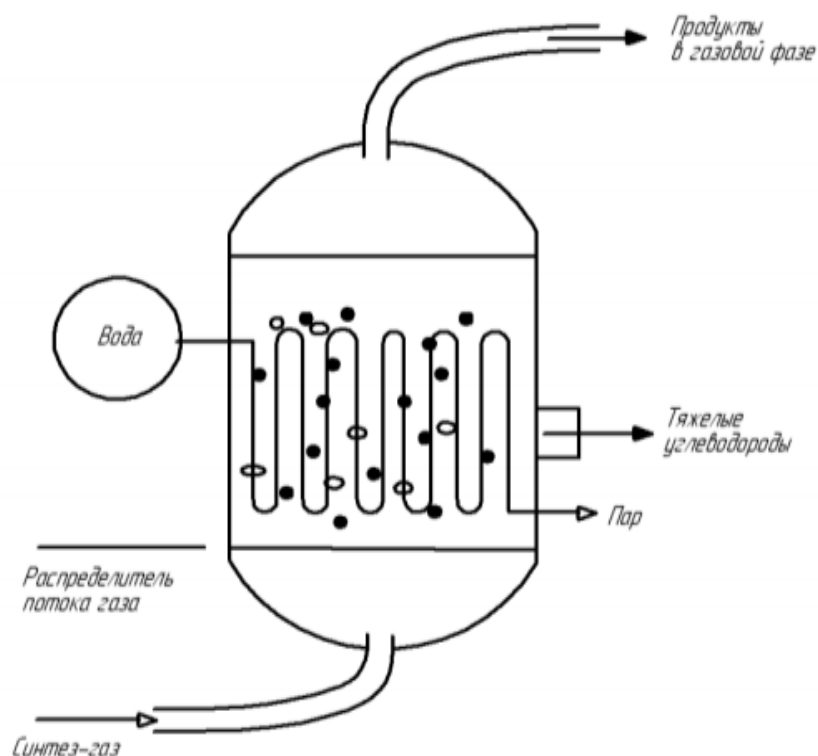


Рисунок 17 – Сларри-реактор синтеза Фишера-Тропша

Суспензия интенсивно перемешивается механически, либо за счет восходящего потока газа. Преимуществом суспензионных реакторов является эффективный теплообмен и, как следствие, низкое метанообразование и высокая селективность по целевым продуктам. Важным преимуществом реакторов этого типа является возможность частичной или полной замены катализатора без остановки процесса.

Разработка сларри-реактора проводилась компанией Kolbel с начала Второй мировой войны и до конца 70-х годов. Компания Sasol собственные эксперименты начала на пилотной установке, запущенной в 80-х годах. Процесс называли Sasol Slurry Bed Pprocess (SSBP), а первый промышленный сларри-реактор диаметром 5 м и высотой 22 м был введен в эксплуатацию в 1993 г.

Затраты на конструирование сларри-реакторов значительно меньше чем для реакторов с ЦКС, однако их производительность невысока из-за ограничения концентрации активного компонента в суспензии (не выше $250 \text{ кг}_{\text{кат}}/\text{м}^3$). При этом наблюдаемая скорость процесса в сларри-

реакторе, включающая массоперенос на границе фаз, зависит от концентрации катализатора не монотонно, а имеет максимум при некотором оптимальном значении содержания катализатора в суспензии. Для поддержания требуемого контакта фаз газ-жидкость-катализатор и интенсивного перемешивания реакционной суспензии необходима большая высота сларри-реакторов. Для усредненных параметров процесса (давление 2,0 МПа, температура 250 °С, линейная скорость синтез-газа 5 см/с и объемной скорости 100-200 ч⁻¹) длина реактора составляет 20 м [35]. Технология процесса осложнена стадией отделения продуктов реакции от частиц катализатора. Решение этой проблемы было предложено в институте нефтехимического синтеза РАН при использовании ультрадисперсных кобальтовых катализаторов, приготовленных методом химического восстановления в жидкой фазе. Использование наноразмерного катализатора, приготовленного *insitu* в сларри-реакторе, позволило увеличить производительность процесса углеводородов в синтезе Фишера-Тропша [36, 37].

Реакторы данного типа, как и реакторы с ЦКС, из-за особенностей гидродинамики суспензии плохо поддаются масштабированию. Это не позволяет осуществлять быстрый переход от пилотных установок к промышленным.

Простотой масштабирования отличаются трубчатые реакторы, поэтому синтез Фишера-Тропша был первоначально осуществлен в довоенной Германии с использованием этих типов контактных устройств. Этот процесс развивался в трубчатых реакторах Arge, которые были введены в эксплуатацию в компании Sasol в 1955 г.

Трубчатый реактор Arge, содержащий 2050 труб, высотой 12 м и 5 см в диаметре, был заполнен железным или кобальтовым катализатором. Отвод тепла синтеза осуществлялся при генерации пара в межтрубном пространстве реактора. Более ранние реакторы работали при давлении 25 бар и температуре в межтрубном пространстве порядка 220 °С. Реактор, введенный в эксплуатацию в 1987 г, эксплуатируется под давлением 45 бар. В настоящее время компания

Sasol на своих новых заводах отказалась от использования трубчатых реакторов в пользу сларри-реакторов.

Трубчатые реакторы с неподвижным слоем катализатора имеют ряд преимуществ:

- надежность, доказанная на примере многих нефтехимических процессов;
- простота масштабирования увеличением количества труб;
- равномерное распределение катализатора;
- абсолютное разделение продуктов и катализатора – нет необходимости в дорогостоящей стадии разделения катализатора и фильтрации продуктов;
- минимальные потери катализатора и загрязнение продукта.

Один из лидеров в области GTL, компания Shell в своей технологии «The shell middle distillate synthesis process (SMDS)» использует трубчатые реакторы [39]. Трубчатые реакторы синтеза Фишера-Тропша (рис. 18) эксплуатируются на промышленных предприятиях компаний Sasol (завод «Sasol-1», ЮАР) и Shell (завод в Бинтулу, Малайзия, Pearl GTL, Катар) [39].

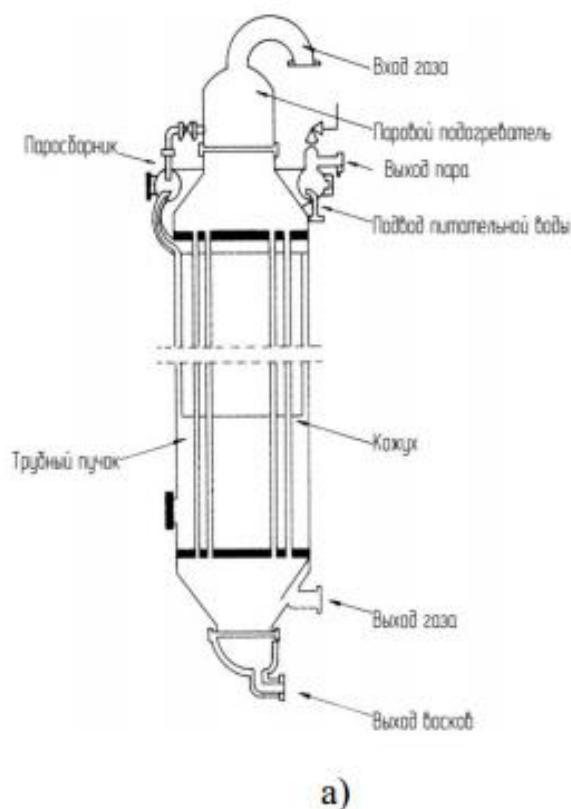


Рисунок 18 – Трубчатые реакторы синтеза Фишера-Тропша: а) реактор Arge компании Sasol; б) реактор компании Shell, завод Pearl GTL

Хотя трубчатые реакторы просты и хорошо изучены, для разработки самых больших реакторов этого типа, содержащих 27000 труб в одном аппарате, компании Shell необходимо было решить следующие задачи:

- равномерное распределение синтез-газа по трубам;
- равномерная загрузка катализатора по трубам и по всей длине труб;
- механическая конструкция реактора, позволяющая выдерживать высокие рабочие давления и изменения рабочих температур в кожухе, трубах и трубных решетках;
- обеспечение тепловой устойчивости чрезвычайно экзотермического синтеза за счет генерации пара в межтрубном пространстве реактора;
- in situ регенерация, активация и создание условий для катализа.

Основной проблемой трубчатых реакторов синтеза Фишера-Тропша является обеспечение эффективного теплоотвода из зоны реакции. Типичное распределение температуры по длине трубы, заполненной катализатором,

представлено на рисунке 19 [40]. В верхней части трубы, на входе свежего реакционного газа, происходит перегрев слоя катализатора. В результате этого снижается селективность по жидким и твердым углеводородам, увеличивается выход метана, возможно зауглероживание катализатора и его дезактивация.

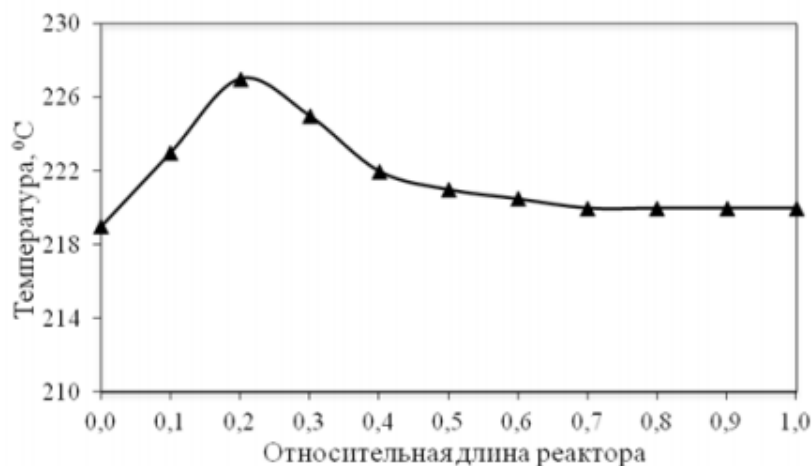


Рисунок 19 – Распределение температуры по длине слоя катализатора в трубчатом реакторе

Сравнительные характеристики реакторов синтеза Фишера-Тропша представлены в таблице 3, состав продуктов, образующихся в различных типах реакторов – в таблице 4.

Таблица 3 – Характеристики реакторов синтеза Фишера-Тропша [25-27]

Характеристики	Трубчатый реактор	Сларри реактор	Реактор с ЦКС
Производительность реактора	5800 баррель в сутки	1500 баррель в сутки	-
Производительность катализатора по C_{2+}	>2000 кг/м ³ в сутки	4000-1200 кг/м ³ в сутки	1000 кг/м ³ в сутки
Эффективность катализатора	Самая низкая	Промежуточная	Самая высокая
Селективность по метану	Низкая	Как в трубчатом реакторе или ниже	Высокая
Продукты	Широкий спектр	Низкомолекулярные	Широкий спектр
Контроль температуры	Недостаточный	Хороший	Хороший
Поверхность теплообмена	240 м ² на 1000 м ³ синтез-газа	50 м ² на 1000 м ³ синтез-газа	15-30 м ² на 2000 м ³ синтез-газа
Эксплуатационная гибкость	Средняя	Высокая	Низкая

Продолжение таблицы 3

Габаритные размеры, масса	Высота – 20 м; внешний диаметр – 7 м; количество труб – 29000 шт; высота труб – 12 м; диаметр труб – 2,5 см; масса 1200 т	Высота – 60 м; внешний диаметр – 10 м; масса 2200 т	-
Капитальные затраты на изготовление реактора	Средние	Самые низкие	Самые высокие

Таблица 4 – Типичный состав продуктов в различных реакторах синтеза Фишера-Тропша [32]

Продукт	Трубчатый реактор		Сларри-реактор		Реактор с ЦКС	
	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₈	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₈	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₈
Парафины, %	53	65	29	44	13	15
Олефины, %	40	28	64	50	70	60
Ароматические, %	-	-	-	-	5	15
Оксигенаты, %	7	7	7	6	12	10

В настоящее время сларри-реакторы эксплуатируются таким способом, при котором его продукты близки по фракционному составу продуктам, полученным в трубчатом реакторе. Однако, как показано в таблице 4, продукты сларри-реактора содержат больше олефинов. Образующиеся в реакторе с ЦКС легкие углеводороды – превосходные источники для производства α -олефинов.

2 Объект и методы исследования

Объектом исследования является процесс синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода и кинетическая модель синтеза, протекающего на ультрадисперсном (УДП) железном катализаторе. Преимуществом железного катализатора является его высокая активность в превращении синтез-газа, а также он экономически предпочтительней по сравнению с другими катализаторами (кобальт, никель). Образцы нового УДП железного катализатора были получены в Институте физики высоких технологий Томского политехнического университета, методом электрического взрыва проводников.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной каталитической установке для исследования процессов в условиях повышенных давлений, разработанной институтом катализа им. Г.К. Бореского. Упрощенная схема изображена на рисунке 20.

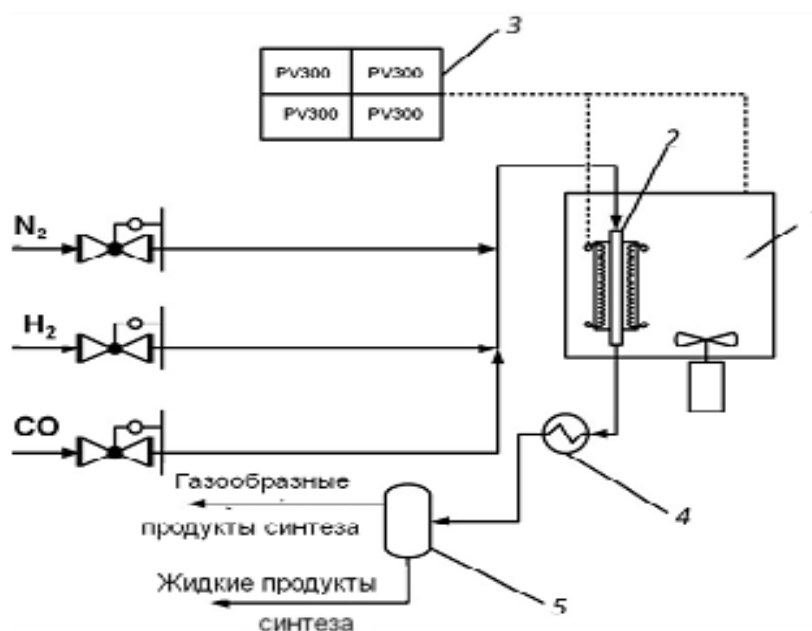


Рисунок 20 – Схема лабораторной каталитической установки:
1 – термошкаф; 2 – реактор; 3 – микропроцессорный регулятор температуры; 4 – продуктовый холодильник; 5 – продуктовый сепаратор

Исходная смесь газов, которая состоит из H_2 , CO , N_2 направляется в реактор 2 трубчатого типа. Реактор расположен в термошкафу, температура в

котором, а также температура его рубашки и слоя катализатора регулируется и контролируется микропроцессорным регулятором 3. Далее газопродуктовая смесь поступает в холодильник 4, где происходит ее частичная конденсация. Окончательное разделение продуктов реакции осуществляется в сепараторе 5.

Для продувки системы, проведения теста на герметичность и разбавления реакционной смеси используют азот (аргон). Водород используется в системе как газовый реагент и подается аналогично азоту (аргону) из баллона. Перепад давления между входом в регулятор и выходом из него никогда не должен превышать 10 бар, т.е. набирать давление в систему необходимо постепенно.

Состав продуктов синтеза определялся хроматографическим методом. При этом использовались газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.1» и хромато-масс-спектрометр «Кристалл 5000» с масспектрометрическим детектором хроматэк.

При построении кинетической модели использовали метод математического моделирования, который широко распространен и имеет ряд преимуществ. Математическое моделирование позволяет выделить для исследования наиболее важные свойства объекта, сформулировать новые гипотезы и получить новые знания об объекте, которые при его исследовании были недоступны. При моделировании сложных объектов снижаются затраты, необходимые для их непосредственного исследования.

3 Расчеты и аналитика

3.1 Анализ экспериментальных данных

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики на лабораторной каталитической установке (рис. 20) с использованием ультрадисперсного железного катализатора были проведены экспериментальные исследования процесса синтеза Фишера-Тропша при следующих параметрах: давление 1,0 МПа, соотношение $\text{CO}:\text{H}_2=1:2$, варьировании температуры в интервале от 270 до 290 °С и расхода реакционной смеси. Состав газообразных продуктов синтеза Фишера-Тропша приведен в приложении А. Состав жидких продуктов синтеза Фишера-Тропша приведен в приложении Б.

На основании этих данных был рассчитан материальный баланс, который представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Материальный баланс синтеза Фишера-Тропша

Расход, мл/мин	500		400			300			150	
Время контакта, с	0,70		0,87			1,16			2,32	
Температура, °С	280	290	270	280	290	270	280	290	270	280
Компонент	Концентрация, % масс									
CH ₄	21,91	25,50	12,78	25,5	27,46	22,74	25,10	28,79	24,89	28,86
CO ₂	32,05	46,37	38,97	30,78	38,50	42,21	34,41	44,01	28,61	38,07
CO	22,77	10,52	28,75	19,96	12,94	20,66	18,66	9,98	24,09	9,52
H ₂	7,42	6,54	7,51	7,95	7,49	6,75	6,82	6,02	8,35	7,53
C ₂ – C ₄	9,35	5,21	5,59	9,39	7,39	3,24	9,66	5,28	7,81	9,54
C ₅ +	6,50	5,86	6,40	6,35	6,22	4,40	5,36	5,94	6,24	6,48

Как показали результаты исследований (Приложение Б) в продуктах синтеза присутствуют компоненты следующих гомологических рядов: алканы, изоалканы, алкены, циклоалканы и арены. Показано, что с увеличением времени контакта возрастают концентрация алканов, изоалканов и аренов. Концентрации алкенов и циклоалканов снижаются, т.е. они могут претерпевать вторичные превращения. Пример распределения компонентов жидкого продукта синтеза от времени контакта представлен на рисунке 21.

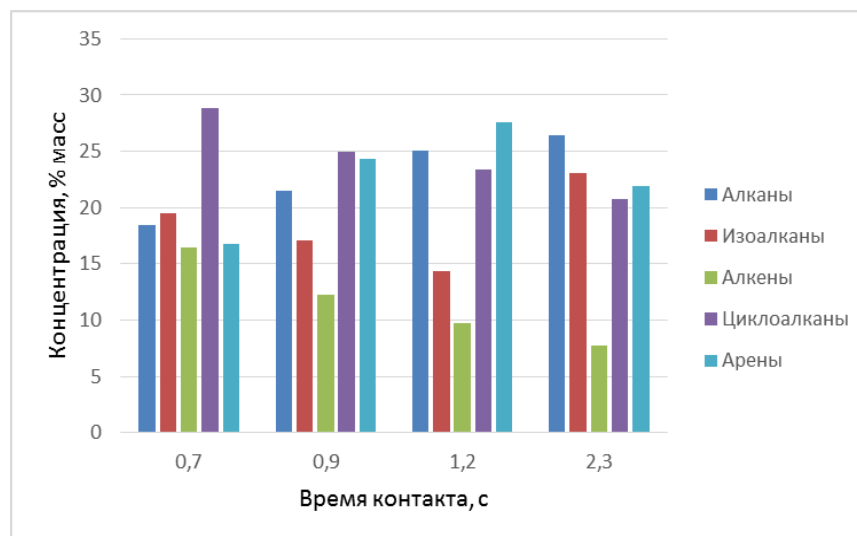


Рисунок 21 – Зависимость концентраций углеводородов от времени контакта (T = 280°C, CO:H₂ = 1:2)

Исследовано влияние температуры на выход продуктов синтеза (рис. 22).

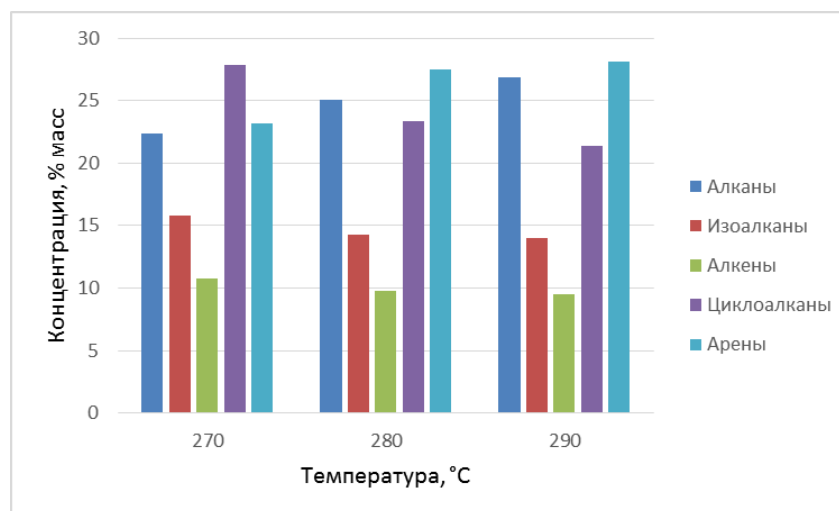


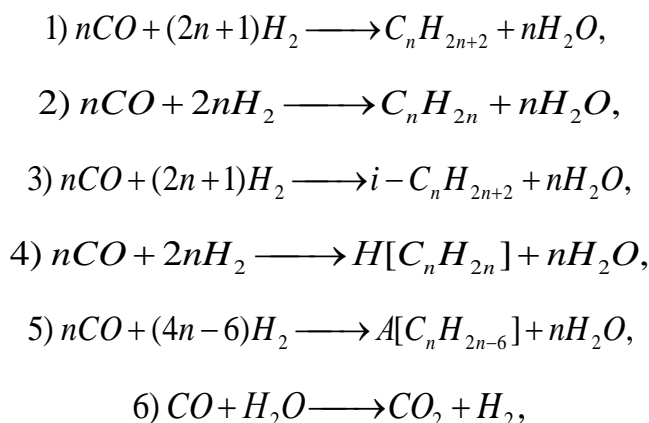
Рисунок 22 – Зависимость выхода групповых компонентов от температуры (расход 300 мл/мин)

Из рисунка 22 следует, что с повышением температуры проведения синтеза Фишера-Тропша увеличивается выход продуктов синтеза, таких как алканы и арены, а концентрации циклоалканов, алкенов и изоалканов снижаются.

Результаты проведенных исследований (табл. 5) показали, что с ростом температуры увеличивается степень превращения сырьевых компонентов. В исследованном интервале варьирования параметров максимальное значение степени превращения достигало 89 %.

3.2 Разработка кинетической модели

На основании анализа механизма и кинетики синтеза Фишера-Тропша [6, 10, 11, 12], а также полученных экспериментальных данных совокупность протекающих химических реакций можно представить следующим образом:



где 1, 2, 3, 4, 5 – реакции образования соответственно алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и аренов, а 6 – реакция конверсии.

На основании предложенной совокупности химических реакций была сформирована кинетическая модель процесса, которая представлена следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = -\sum_{n=1}^{15} nW_1(n) - \sum_{n=2}^{15} nW_2(n) - \sum_{n=4}^{15} nW_3(n) - \sum_{n=6}^{12} nW_4(n) - \sum_{n=6}^{12} nW_5 - W_6, \quad (1)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -\sum_{n=1}^{15} (2n+1)W_1(n) - \sum_{n=2}^{15} 2nW_2(n) - \sum_{n=4}^{15} (2n+1)W_3(n) - \sum_{n=6}^{12} 2nW_4(n) - \sum_{m=6}^{12} (4m-6)W_5 + W_6, \quad (2)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{d\tau} = \sum_{n=1}^{15} nW_1(n) + \sum_{n=2}^{15} nW_2(n) + \sum_{n=4}^{15} nW_3(n) + \sum_{n=6}^{12} nW_4(n) + \sum_{n=6}^{12} nW_5(n) - W_6, \quad (3)$$

$$\frac{dC_{AL}(n)}{d\tau} = \sum_{n=1}^{15} W_1(n), \quad (4) \quad \frac{dC_A(n)}{d\tau} = \sum_{n=2}^{15} W_2(n), \quad (5)$$

$$\frac{dC_{IAL}(n)}{d\tau} = \sum_{n=4}^{15} W_3(n), \quad (6) \quad \frac{dC_N(n)}{d\tau} = \sum_{n=6}^{12} W_4(n), \quad (7)$$

$$\frac{dC_{AR}(n)}{d\tau} = \sum_{n=6}^{12} W_5(n), \quad (8) \quad \frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = W_6, \quad (9)$$

где $C_{AL}(n)$, $C_A(n)$, $C_{IAL}(n)$, $C_N(n)$, $C_{AR}(n)$ – концентрации компонентов распределенных по числу атомов углерода в молекуле; $W_1(n)$, $W_2(n)$, $W_3(n)$, $W_4(n)$, $W_5(n)$ – скорости образования алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и аренов соответственно; W_6 – скорость реакции конверсии; n – число атомов углерода в молекуле; τ – время контакта.

В качестве выражения скорости образования углеводородов было принято уравнение Андерсона, которое достаточно хорошо описывает образование компонентов в синтезе на железном катализаторе:

$$W = \frac{k \cdot C_{H_2}}{b \cdot C_{H_2O} + 1 + \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}}, \quad (10)$$

где C_{CO} , C_{H_2} , C_{H_2O} – концентрации оксида углерода, водорода, воды; k – константа скорости; b – коэффициент адсорбции.

В процессе синтеза Фишера-Тропша на железном катализаторе важную роль играет реакция конверсии, скорость которой может быть описана уравнением [41]:

$$W_4 = k_3 \cdot \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{A \cdot C_{H_2O} + C_{CO_2}}, \quad (11)$$

где C_{CO} , C_{H_2} , C_{H_2O} , C_{CO_2} – концентрации оксида углерода, водорода, воды и диоксида углерода.

Для расчета по математической модели кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе была разработана программа расчета для железного ультрадисперсного катализатора.

Программа реализована на алгоритмическом языке Pascal, в которой решение системы дифференциальных уравнений проводилось с использованием метода Эйлера (Приложение В).

3.3 Результаты проведенного исследования

Ранее на кафедре ХТТ и ХК при разработке кинетической модели были оценены кинетические параметры для расчета групповых компонентов синтеза и получен исходный набор кинетических параметров для расчета внутри групповых распределений компонентов. С учетом полученных новых экспериментальных данных по кинетике синтеза при варьировании температуры в интервале 270-290 °С и скоростей потока, возникла необходимость корректировки кинетической модели и уточнения значений кинетических параметров для обеспечения адекватности разработанной модели экспериментальным данным. При корректировке кинетических параметров использовались термодинамические данные, а также учитывалось закономерное изменение свойств органических соединений и кинетических параметров от числа атомов углерода в молекуле в гомологическом ряду. Такой подход достаточно широко применяется при моделировании сложных многокомпонентных химических процессов. Полученные значения предэкспоненциальных множителей и энергий активаций приведены в приложении Г. С учетом оцененных значений кинетических параметров выполнена корректировка кинетической модели и проведены исследования.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по составу продуктов синтеза приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных продуктов синтеза (Т = 280 °С, расход 150 мл/мин)

Компонент	CH ₄	CO ₂	CO + H ₂	C ₂ -C ₄	C ₅₊
Эксперимент	28,86	38,07	17,05	9,54	6,48
Расчет	28,09	38,29	16,88	9,89	6,84

Результаты расчетов с применением данной кинетической модели показали удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных (табл. 6), средняя погрешность не превышает 3 %.

Были проведены расчеты и получены кинетические зависимости для синтеза Фишера-Тропша (рис. 23-32), на которых представлено сравнение расчетных и экспериментальных значений при температуре 280 °С и соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$.

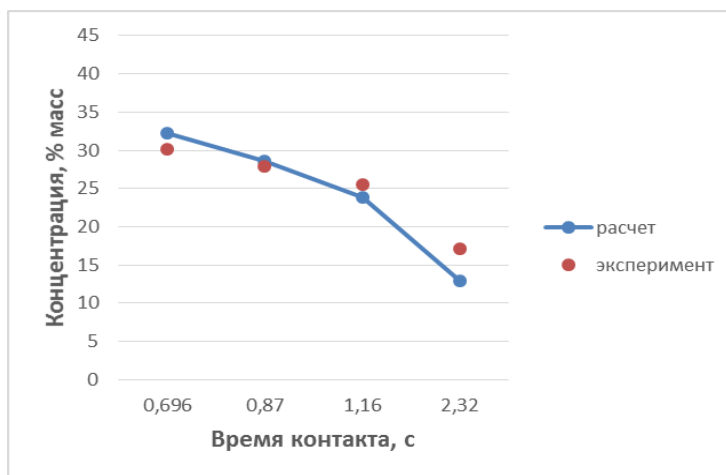


Рисунок 23 – Зависимость концентрации сырьевых компонентов синтез-газа от времени контакта

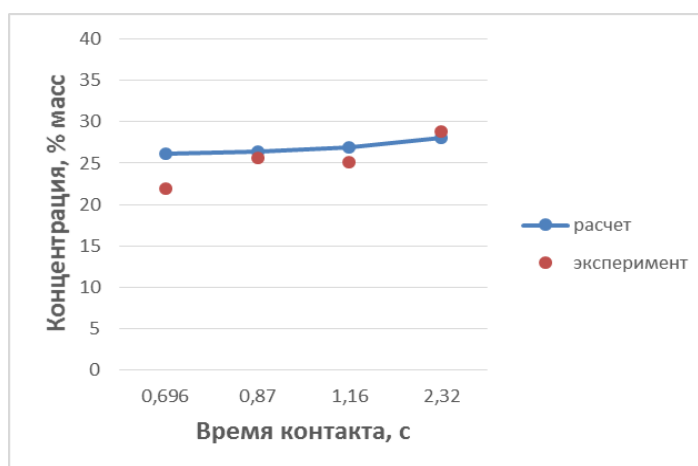


Рисунок 24 – Зависимость концентрации метана от времени контакта

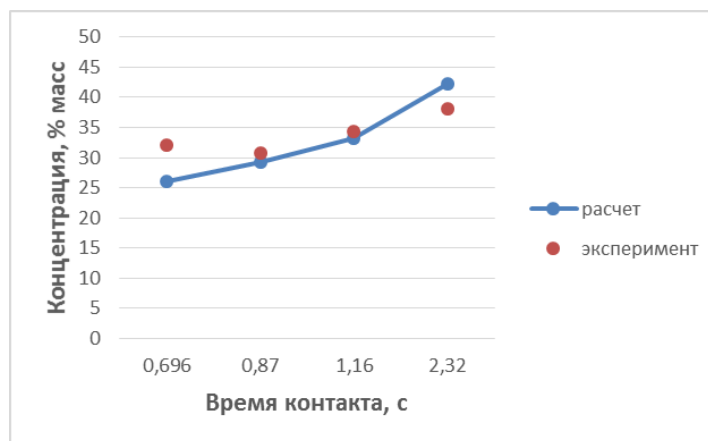


Рисунок 25 – Зависимость концентрации диоксида углерода от времени контакта

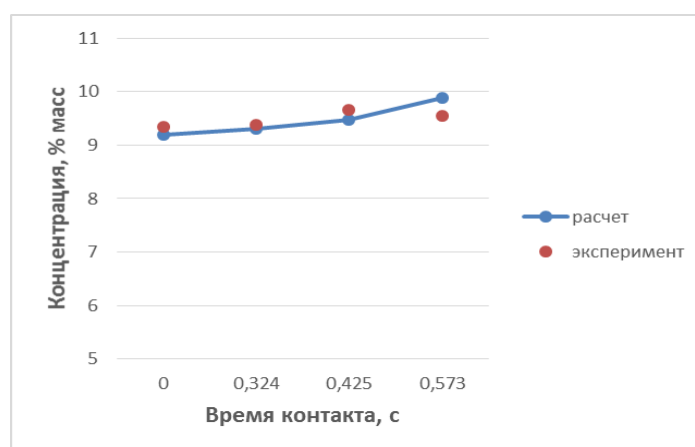


Рисунок 26 – Зависимость концентраций суммарного выхода углеводородов C_2 - C_4 от времени контакта

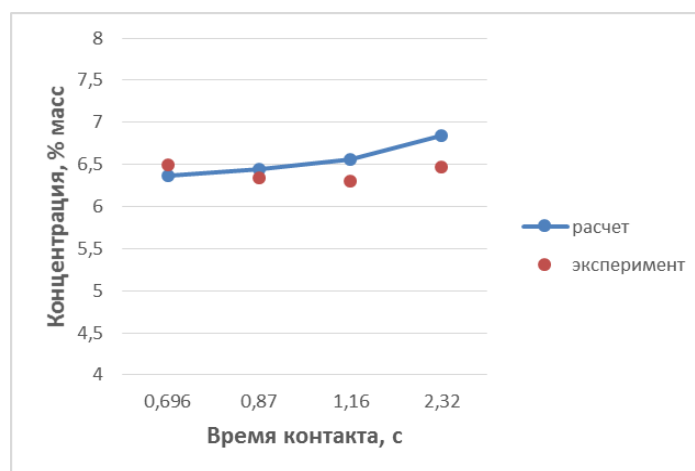


Рисунок 27 – Зависимость концентраций суммарного выхода углеводородов C_{5+} от времени контакта

На рисунке 23 показано изменение концентраций сырьевых компонентов синтез-газа. В продуктах синтеза содержится достаточно большое количество диоксида углерода (рис. 25). С увеличением времени контакта возрастает выход легких и тяжелых органических соединений (рис. 26-27).

Сравнение экспериментальных и расчётных данных групповых компонентов жидкого продукта синтеза показано на рисунках 28-32.

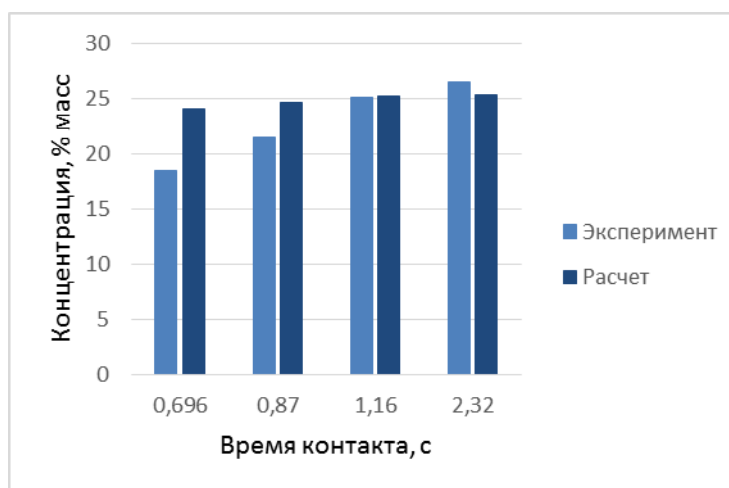


Рисунок 28 – Зависимость концентраций алканов от времени контакта

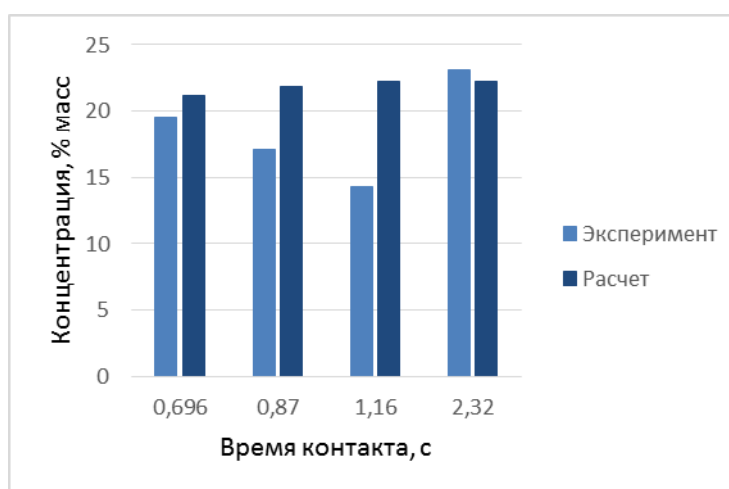


Рисунок 29 – Зависимость концентраций изоалканов от времени контакта

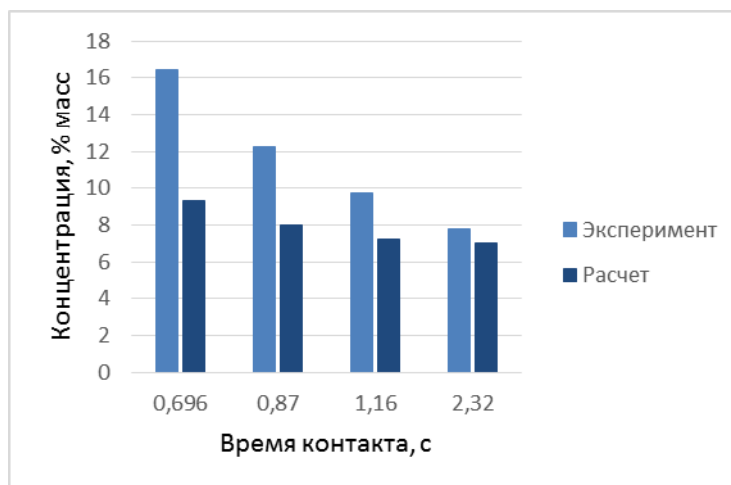


Рисунок 30 – Зависимость концентраций алкенов от времени контакта

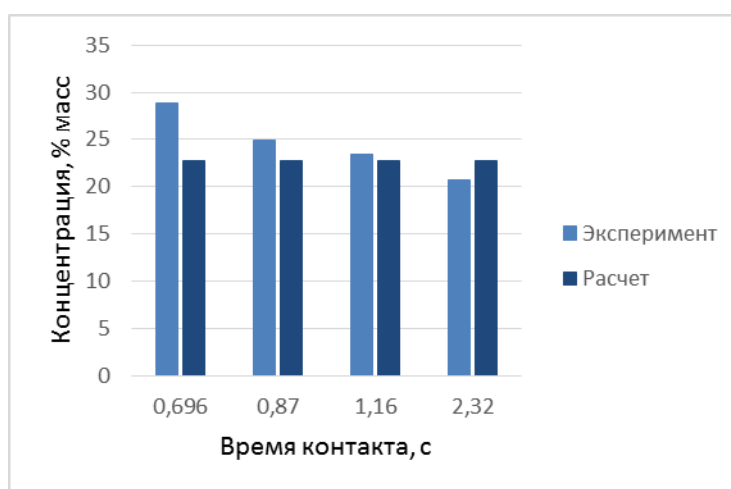


Рисунок 31 – Зависимость концентраций циклоалканов от времени контакта

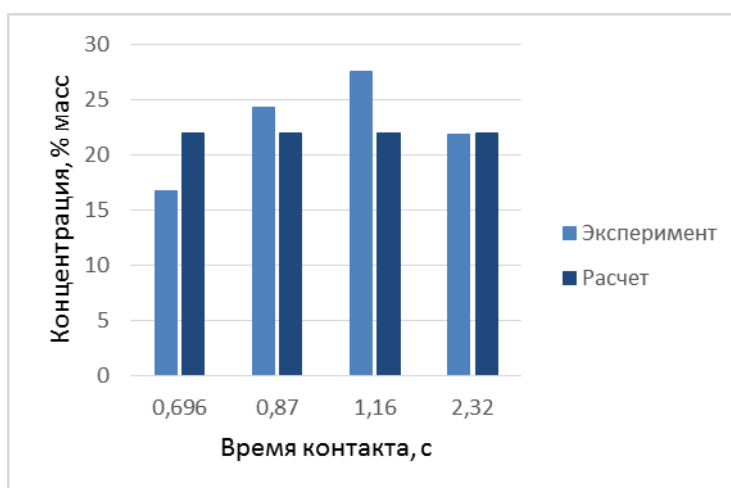
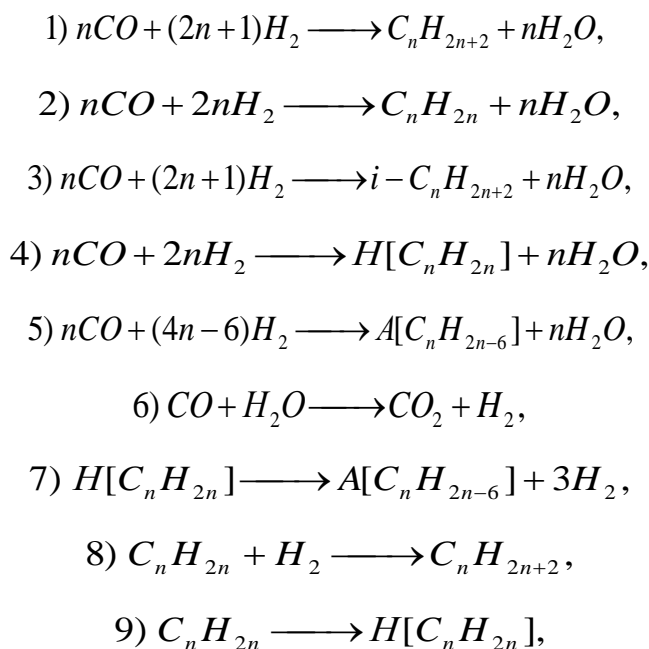


Рисунок 32 – Зависимость концентраций аренов от времени контакта

Зависимости, представленные на рисунках 28-32 показывают, что наблюдаются расхождения значений расчетных и экспериментальных данных.

Построение кинетической модели любого сложного многокомпонентного химического процесса происходит поэтапно, вначале разрабатывается более простой вариант модели, который в дальнейшем дополняется, усложняется и уточняется.

Так как параллельный механизм образования компонентов различных гомологических групп не позволяет полностью описать кинетические закономерности образования таких продуктов синтеза, как алкены, циклоалканы и арены, поэтому механизм с учетом параллельного образования компонентов был дополнен следующими реакциями (7, 8, 9):



где 1, 2, 3, 4, 5 – реакции образования соответственно алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и аренов, 6 – реакция конверсии, 7 – реакция образования аренов из циклоалканов, 8 – реакция гидрирование алкенов, 9 – реакция образования циклоалканов из непредельных соединений.

Тогда кинетическая модель будет иметь следующий вид:

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = -\sum_{n=1}^{15} nW_1(n) - \sum_{n=2}^{15} nW_2(n) - \sum_{n=4}^{15} nW_3(n) - \sum_{n=6}^{12} nW_4(n) - \sum_{n=6}^{12} nW_5 - W_6, \quad (12)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = -\sum_{n=1}^{15} (2n+1)W_1(n) - \sum_{n=2}^{15} 2nW_2(n) - \sum_{n=4}^{15} (2n+1)W_3(n) - \sum_{n=6}^{12} 2nW_4(n) - \sum_{m=6}^{12} (4m-6)W_5 + W_6 + \sum_{n=2}^{15} W_8 - \sum_{n=6}^{12} W_7(n), \quad (13)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{d\tau} = \sum_{n=1}^{15} nW_1(n) + \sum_{n=2}^{15} nW_2(n) + \sum_{n=4}^{15} nW_3(n) + \sum_{n=6}^{12} nW_4(n) + \sum_{n=6}^{12} nW_5(n) - W_6, \quad (14)$$

$$\frac{dC_{AL}(n)}{d\tau} = \sum_{n=1}^{15} W_1(n) + \sum_{n=2}^{15} W_8(n), \quad (15)$$

$$\frac{dC_A(n)}{d\tau} = \sum_{n=2}^{15} W_2(n) - \sum_{n=2}^{15} W_8(n) - \sum_{n=6}^{12} W_9(n), \quad (16)$$

$$\frac{dC_{IAL}(n)}{d\tau} = \sum_{n=4}^{15} W_3(n), \quad (17)$$

$$\frac{dC_N(n)}{d\tau} = \sum_{n=6}^{12} W_4(n) - \sum_{n=6}^{12} W_7(n) + \sum_{n=6}^{12} W_9(n), \quad (18)$$

$$\frac{dC_{AR}(n)}{d\tau} = \sum_{n=6}^{12} W_5(n) + \sum_{n=6}^{12} W_7(n), \quad (19)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = W_6, \quad (20)$$

где $C_{AL}(n)$, $C_A(n)$, $C_{IAL}(n)$, $C_N(n)$, $C_{AR}(n)$ – концентрации компонентов распределенных по числу атомов углерода в молекуле; $W_1(n)$, $W_2(n)$, $W_3(n)$, $W_4(n)$, $W_5(n)$, $W_7(n)$, $W_8(n)$, $W_9(n)$ – скорости образования алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и аренов соответственно; W_6 – скорость реакции конверсии; n – число атомов углерода в молекуле; τ – время контакта.

Скорости превращения компонентов для реакций (7-9) записывались аналогично скоростям образования органических соединений (уравнение 10), в предположении, что данные реакции протекают на одних и тех же активных центрах катализатора.

Сравнение экспериментальных и расчётных данных групповых компонентов жидкого продукта синтеза ($T = 280^\circ\text{C}$, $\text{CO:H}_2 = 1:2$) полученных по второму механизму, показаны на рисунках 33-35. Для таких компонентов как алканы и изоалканы результаты расчетов близки для обоих вариантов механизма синтеза.

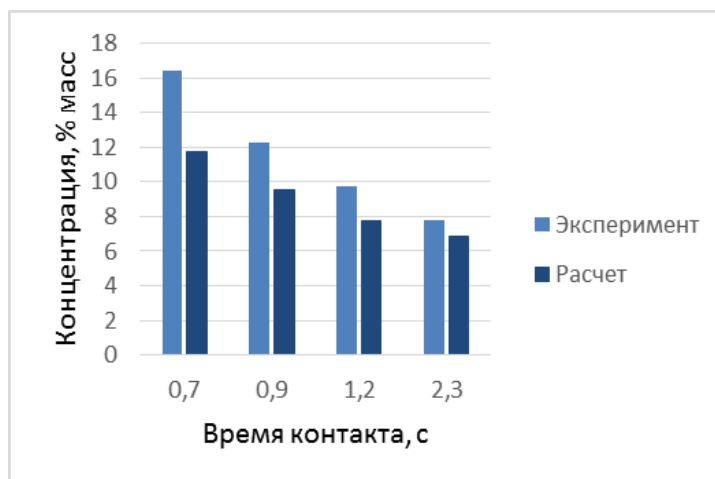


Рисунок 33 – Зависимость концентраций алкенов от времени контакта

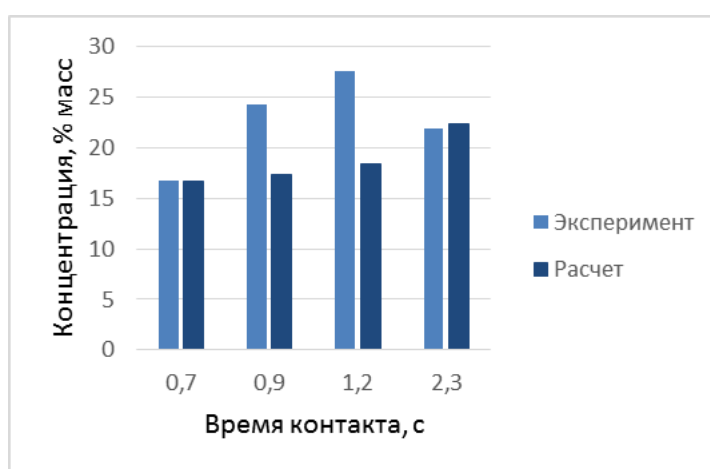


Рисунок 34 – Зависимость концентраций аренов от времени контакта

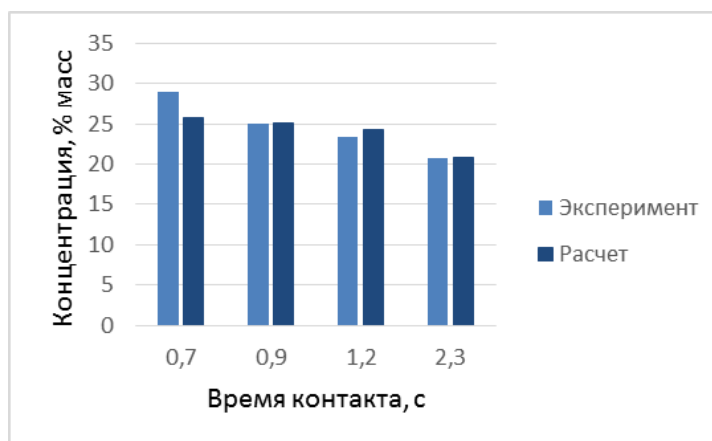


Рисунок 35 – Зависимость концентраций циклоалканов от времени контакта

Рассчитанные по математической модели изменения концентрации алкенов и аренов (рис. 33, 34) более правильно отражают их изменения в соответствии с экспериментальными данными, однако наблюдается расхождение расчетных и экспериментальных данных. Для

циклоалканов (рис. 35) получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, кинетическая модель показывает, что с увеличением времени пребывания концентрации этих компонентов снижаются.

Полученные результаты свидетельствуют о том, чтобы отразить все особенности механизма образования органических соединений на ультрадисперсном железном катализаторе необходимо в дальнейшем уточнить совокупность химических реакций, протекающих в данном синтезе, а, следовательно, и кинетическую модель.

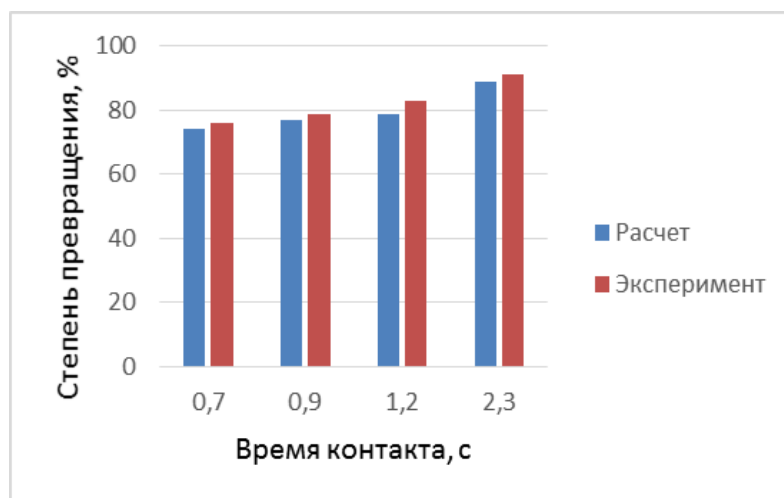


Рисунок 36 – Зависимость степени превращения от времени контакта

На рисунке 36 приведено сравнение расчетных и экспериментальных значений степени превращения оксида углерода при различных временах контакта и температуре 280 °С. Полученные результаты показали удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных, средняя погрешность не превышает 4 %.

Таким образом, разработанную кинетическую модель можно применять при исследовании влияния различных параметров на выход продуктов синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железном катализаторе.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

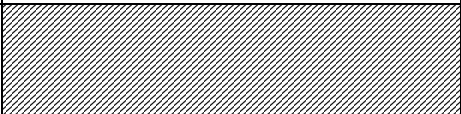
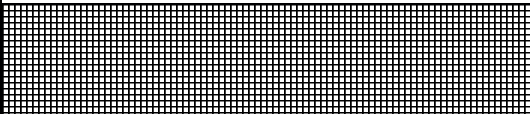


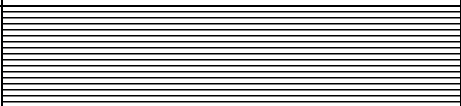
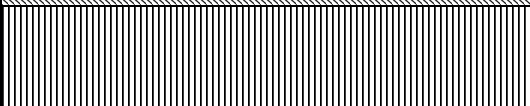
Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга). Можно применять географический, демографический, поведенческий и иные критерии сегментирования рынка потребителей, возможно применение их комбинаций с использованием таких характеристик, как возраст, пол, национальность, образование, любимые занятия, стиль жизни, социальная принадлежность, профессия, уровень дохода.





Целесообразно выбрать два наиболее значимых критерия: размер компании и отрасль, по которым будет производиться сегментирование рынка [45].

Как видно из таблицы 7, наиболее перспективным сегментом в отраслях нефтегазодобычи и нефтегазопереработки для формирования спроса является сегмент крупных и средних нефтедобывающих компаний.

Анализ конкурирующих разработок анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Таблица 7 – Карта сегментирования рынка

		Отрасль	
		Газодобывающие предприятия	Нефтегазодобывающие предприятия
Размер	Крупные		
	Средние		
	Мелкие		

	Sasol		Chevron		HaldorTopsoe		ОАО «GTL»
---	-------	---	---------	---	--------------	---	-----------

4.1.2 Диаграмма Исикава

Диаграмма причины-следствия Исикава (Cause-and-Effect-Diagram) – это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблем и последующего графического представления.

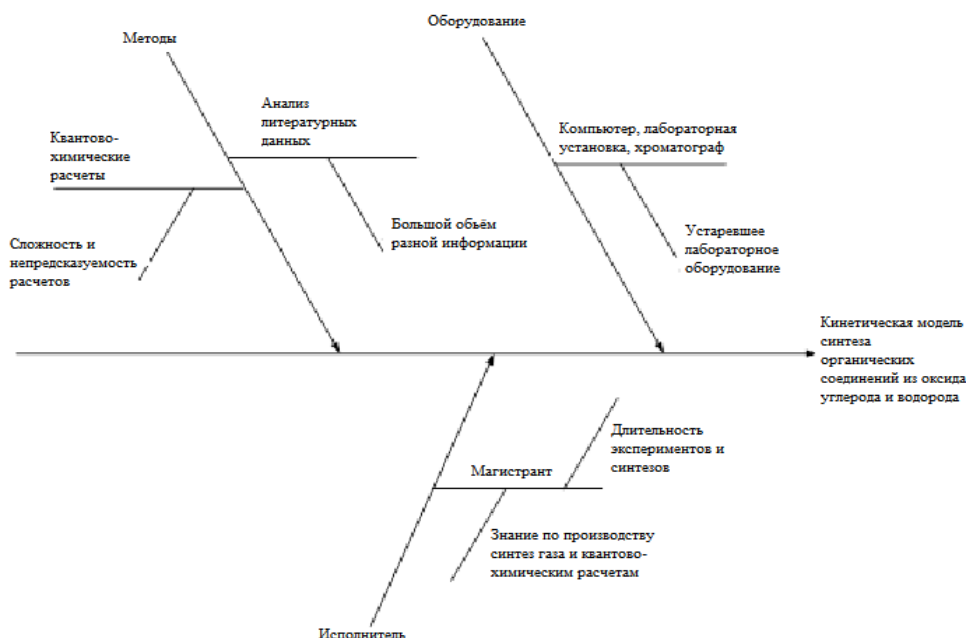


Рисунок 37 – Причинно-следственная диаграмма

4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	4	3
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	2	2
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	3	3
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	2
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	2
Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	3
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	3
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	3
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	2
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	2
Проработан механизм реализации научного проекта	3	2
ИТОГО БАЛЛОВ	38	33

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i ,$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

По результатам оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации установлено, что перспективность данной разработки выше среднего и для её успешной реализации необходимо:

- проработать вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок;
- проработать вопросы финансирования коммерциализации научной разработки.

4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Методом коммерциализации научной разработки был выбран инжиниринг. Данный метод как самостоятельный вид коммерческих операций предполагает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно – технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

4.2 Инициация проекта

4.2.1 Цели и результата проекта.

Целью проекта является определение оптимальных условий для проведения процесса синтеза из оксида углерода и водорода и разработка кинетической модели, адекватно описывающей процесс.

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Таблица 9 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Один из крупнейших НПЗ России	Внедрение новой разработки получения синтетического жидкого топлива
	Прогнозирование работы установки
	Рекомендации по ведению процесса

Таблица 10 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Разработка кинематической модели процесса синтеза из оксида углерода и водорода с целью внедрения новой технологии и получения синтетического жидкого топлива.
Ожидаемые результаты проекта:	Определение оптимальных режимов проведения процесса. Сокращение энерго- и ресурсозатрат.
Критерии приемки результата проекта:	Соответствие модели реальному процессу.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Адекватность результатов, полученных путем расчета на кинематической модели. Экономичность – затраты на создание модели должны быть оправданы её эффективной работой.

4.2.2 Организационная структура проекта

В таблице 11 представлена информация об участниках рабочей группы проекта.

Таблица 11 – Рабочая группа проекта

ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции
Ушева Н.В., НИ ТПУ, кафедра ХТТ и ХК, доцент	Научный руководитель проекта	Координация деятельности проекта. Составление и организация этапов работы. Выдача задания специалисту по проекту. Контроль качества и сроков выполнения заданий специалистом. Координация программирования. Разработка графика выполнения работ. Распределение обязанностей между исполнителями проекта. Контроль качества и сроков выполнения проекта.
Попок Е.В.	Эксперт проекта	Контроль и проведение экспериментальной части проекта. Консультирование по химико-физическим основам и технологии процесса.
Григорьева М.М.	Магистрант	Программирование, проверка результатов расчета модели на адекватность, составление отчетов по разработке проекта.

4.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» – параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 12 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	2670111
Источник финансирования	НИ ТПУ
Сроки проекта:	01.09.17 – 31.05.18
Дата утверждения плана управления проектом	10.09.17
Дата завершения проекта	31.05.18

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Перечень этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 13.

Таблица 13 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант
	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, магистрант
Теоретические и экспериментальные исследования	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	Магистрант, эксперт
	Проведение серии экспериментов на лабораторной установке.	Эксперт, магистрант
	Разработка кинетической модели	Магистрант, руководитель
	Расчет на разработанной кинетической модели	Магистрант
	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Магистрант
Обобщение и оценка результатов	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель
	Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель
<i>Проведение ОКР</i>		
Оформление отчета по НИР (комплекта документации по ОКР)	Составление пояснительной записки	Магистрант, руководитель
	Сдача работы на рецензию	Магистрант
	Подготовка к защите дипломной работы	Магистрант
	Защита дипломной работы	Магистрант, руководитель

4.3.1 Определение трудоемкости выполнения работ

Ожидаемая трудоемкость выполнения:

$$t_{ожи} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Продолжительность каждой работы в рабочих днях:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}$$

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -ой работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -ой работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Временные показатели проведения научного исследования приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Временные показатели проведения научного исследования

Наименование работ	Трудоемкость работ									Исполнители		
	t _{min} , чел-дни			t _{max} , чел-дни			t _{ож} , чел-дни					
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Составление и утверждение технического задания	1	1	1	5	5	5	2,6	2,6	2,6	Р	Р	Р
Выбор направления исследований	3 3	3 3	3 3	5 5	5 5	5 5	3,8 3,8	3,8 3,8	3,8 3,8	Р М	Р М	Р М
Календарное планирование работ по теме	1 1	1 1	1 1	7 7	7 7	7 7	3,4 3,4	3,4 3,4	3,4 3,4	Р М	Р М	Р М
Изучение литературы, составление формализованной схемы пре-вращений	30 10	40 15	20 6	90 30	90 45	60 15	54 18	60 27	36 9,6	М Э	М Э	М Э
Проведение серии экспериментов на лабораторной установке.	30 40	40 50	50 60	90 110	100 130	110 120	54 68	64 82	74 84	М Э	М Э	М Э
Разработка кинетической модели	30 15	50 30	40 20	100 60	80 45	60 35	58 33	62 36	48 26	М Р	М Р	М Р
Расчет на разработанной кинетической модели	14	14	14	30	30	30	20,4	20,4	20,4	М	М	М
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	10	10	10	20	20	20	14	14	14	М	М	М
Оценка эффективно- сти полученных результатов	5	5	5	7	7	7	5,8	5,8	5,8	Р	Р	Р
Определение целесообразности проведения ОКР	1	1	1	3	3	3	1,4	1,4	1,4	Р	Р	Р
Составление пояснительной записки	14 5	14 5	14 5	30 14	30 14	30 14	20,4 8,6	20,4 8,6	20,4 8,6	М Р	М Р	М Р
Сдача работы на рецензию	4	4	4	7	7	7	5,2	5,2	5,2	М	М	М
Подготовка к защите дипломной работы	5	5	5	7	7	7	5,8	5,8	5,8	М	М	М
Защита дипломной работы	1 1	1 1	1 1	2 2	2 2	2 2	1,4 1,4	1,4 1,4	1,4 1,4	М Р	М Р	М Р

где Р – руководитель; М – магистрант; Э – эксперт.

График проведения НИОКР представлен в приложении Д.

4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$З_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{расхi}$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.);

Π_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Все материальные затраты приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед. с НДС, руб.			Затраты на материалы, (З _м), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Тетрадь	шт.	2	1	3	15	15	15	36	18	54
Ручка	шт.	3	2	4	10	10	10	36	24	48
Карандаш	шт.	1	2	1	7	7	7	8,4	16,8	8,4
Картридж для принтера	мл	100	150	100	4	4	4	480	720	480
Бумага	листов	500	600	500	0,6	0,6	0,6	360	432	360
Итого								920,4	1210,8	950,4

4.4.1 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

Расчет затрат на электроэнергию определяется по формуле:

$$E_э = \sum N_i \cdot T_э \cdot \Pi_э$$

где N_i – мощность электроприборов по паспорту, кВт;

T_o – время использования электрооборудования, час;

C_o – цена одного кВт*ч, руб (3,25 руб/ кВт*ч).

Расчет затрат на специальное оборудование и электроэнергию приведены в таблице 16, на приобретение программного обеспечения (ПО) в таблице 17.

Таблица 16 – Расчет затрат на оборудование для научных работ

Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования с НДС, руб.	Мощность прибора, N_i , кВт	Сумма затрат на электроэнергию, E_o , руб	Общая стоимость оборудования, руб.
Компьютер	1	27000	0,375	2632,5	27000
Струйный принтер	1	3000	0,025	29,25	3000
Лабораторная установка	1	5900000	3	1170	1964700
Итого:				3831,75	1994700

Таблица 17 – Расчет бюджета затрат на приобретение программного обеспечения для научных работ

Наименование ПО			Стоимость ПО с НДС, руб.		
Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Microsoft Office	Microsoft Office	Microsoft Office	1557	1557	1557
Итого:			1557	1557	1557

4.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Таблица 18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Магистрант
Календарное число дней	274	274
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	91	91
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	30	30
Действительный годовой фонд рабочего времени	154	154

Все рассчитанные значения основной заработной платы сведены в таблицу 19.

Таблица 19 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Оклад, руб	Районный коэффициент	Месячная зарплата, руб./мес.	Общие затраты по заработной плате, руб. (5 месяцев)
Руководитель	23264	1,3	30243,2	151216
Эксперт	13058	1,3	16975	84875
Магистрант	2500	1,3	3250	16250

4.4.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий и компенсаций (при исполнении государственных и общественных обязанностей, при совмещении работы с обучением, при предоставлении ежегодного оплачиваемого отпуска и т.д.).

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} = 0,13 \cdot 23264 = 3024,32 \text{ руб. – для руководителя.}$$

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} = 0,13 \cdot 13058 = 1697,54 \text{ руб. – для эксперта.}$$

В статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников (табл. 12).

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы [45]:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}),$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Руководитель проекта	20862	20862	20862
Эксперт	16975	16975	16975
Итого:	37837	37837	37837
Социальные отчисления:			
	ПФР, ФСС, ОМС, страхование по классу опасности (27,1%)		
Исполнение 1	10253,83		
Исполнение 2	10253,83		
Исполнение 3	10253,83		

4.4.4 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$З_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 7) \cdot k_{нр}$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величина коэффициента накладных расходов принята 16%.

Бюджет затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 21.

Таблица 21 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ	920,4	1210,8	950,4
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	1994700	1994700	1994700
3. Затраты на электроэнергию	3831,75	3831,75	3831,75
4. Затраты на ПО	1557	1557	1557
5. Затраты на заработную плату	189185	189185	189185
6. Социальные отчисления	10253,83	10253,83	10253,83
7. Накладные расходы	352071,68	352118,14	352076,48
8. Бюджет затрат НТИ	2552519,66	2552856,52	2552554,46

4.5 Организационная структура проекта

Для данного научно-исследовательского проекта наиболее подходящей является проектная организационная структура (табл. 22).

Таблица 22 – Выбор организационной структуры проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

4.6 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}},$$

где I_{Φ}^p – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в таблице 23.

Таблица 23 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой ко- эффициент па- раметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производи- тельности труда	0,1	3	5	5
2. Удобство в эксплуатации	0,15	3	4	5
3. Энергосбережение	0,15	4	4	4
4. Надежность	0,20	3	4	5
5. Воспроизводимость	0,25	5	4	5
6. Материалоемкость	0,15	4	3	5
ИТОГО	1	3,8	3,95	4,85

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{исп,i}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{р-исп.1}}{I_{финр.1}}, I_{исп.2} = \frac{I_{р-исп.2}}{I_{финр.2}} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (табл. 24) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{ср}$):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}}$$

Таблица 24 – Сравнительная эффективность разработки

Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Интегральный финансовый показатель разработки	0,9999	1	0,9999
Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,8	3,95	4,85
Интегральный показатель эффективности	3,800	3,95	4,8505
Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	1,0395	1,22797

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что наиболее эффективным вариантом решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является исполнение 3.

5 Социальная ответственность

Обеспечение безопасности жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности является одним из национальных приоритетов в целях сохранения человеческого капитала [46]. Для этого применяется комплекс мер, содержащий правовые, социально-экономические, организационно-технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические, реабилитационные и иные мероприятия [47].

В Статье 37[46] изложены требования безопасности, обеспечивающие охрану здоровья и условий труда на предприятии. На основании Конституции РФ базируется ряд законов и нормативных актов, уточняющих и расширяющих понятие охраны и защиты труда. Трудовой кодекс [46], охватывает вопросы от правового возникновения трудовых отношений, до детального рассмотрения трудового договора, времени отдыха и профессиональной подготовки работника, охраны труда, разрешения трудовых споров и т.д. Для обеспечения соблюдения требований охраны труда на предприятии существует ряд служб, в качестве которых выступают федеральные органы и органы исполнительной власти субъектов РФ [46]. Государственный надзор за исполнением трудового законодательства и иных нормативных правовых актов, осуществляют Генеральный прокурор Российской Федерации и подчиненные ему прокуроры в соответствии с федеральным законом. Согласно [49] непосредственно на предприятии проводится социальная оценка условий труда уполномоченной организацией.

Правовые аспекты взаимоотношений работодателей и работников в области охраны труда (гарантии, права и обязанности работников; обязанности работодателей; полномочия органов государственной власти в области охраны труда и т.д.) изложены в правовом документе [48]. При выполнении магистерской работы наиболее важными являются разделы, посвященные рабочему месту. Работник должен быть проинформирован об условиях и охране труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья,

а также о мерах по защите от воздействия вредных или опасных производственных факторов [48]. Согласно Статье 8 [48], рабочее место должно соответствовать требованиям охраны труда и быть защищенным от влияния вредных и (или) опасных производственных факторов, и её организация должна соответствовать правовым нормам, а также антропометрическим, социальным, психофизическим данным работника.

Так документ [50] является межгосударственным стандартом, и содержит практические рекомендации, предназначенные для использования всеми, на кого возложена ответственность за управление охраной труда [46].

Для выполнения задачи сохранения жизни и здоровья работника, согласно приказу [51], при поступлении на работу проводится медосмотр, с целью проверки здоровья кандидата на соответствие. Для сохранения и поддержания здоровья работников, применяют комплексные меры. Они включают в себя средства индивидуальной защиты, которые обеспечивают механическую, термическую, биологическую, химическую, электрическую и радиационную безопасность, а так же согласно документу [52], для снижения вредного воздействия химических факторов (969 компонентов), биологических (микроорганизмы, препараты с живыми клетками) и физических (ионизирующие излучения) работникам выдается молоко питьевое в количестве 0,5 литра за смену для выведения из организма токсических веществ (возможна замена молока равноценными продуктами, согласно Приложению N1 [52] или же денежная выплата). Согласно [53] выполняется бесплатная выдача смывающих и (или) обезвреживающих средств (жидкое и твердое мыло, очищающие и восстанавливающие кремы и т.д.), если выполнение обязанностей работника связано с действием опасных производственных факторов, температурных условий и загрязнений.

Экспериментальная часть магистерской работы осуществлялась на персональном компьютере (далее ПК) при работе с различными программными обеспечениями на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики. Рабочая зона представляет собой аудиторию, оборудованную

системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением. Также в аудитории находиться аптечка первой медицинской помощи, углекислотный огнетушитель для тушения пожара. Рабочее место – стационарное, оборудованное компьютером.

5.1 Производственная безопасность

Работа за персональным компьютером регулируется техникой безопасности предприятия и требует соблюдения предписанных норм. При работе с компьютером на человека могут воздействовать следующие опасные производственные факторы:

- горючесть, взрывоопасность и токсичность веществ, применяемых и получаемых на установке;

- статическое электричество;

- электрический ток;

К вредным физическим производственным факторам относятся:

- освещение;

- шум;

- электромагнитные излучения;

- микроклимат;

- вредные вещества;

Электромагнитные излучения

Одним из наиболее вредных факторов является электромагнитные излучения (ЭМИ), которое при превышении допустимых уровней оказывает вредное влияние на нервную, иммунную, эндокринную системы человека. Наиболее подвержены влиянию ЭМИ кровеносная система, головной мозг, глаза, иммунная и половая системы.

В кабинете имеется два источника электромагнитного излучения – монитор и системный блок.

Уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах нормы допустимых уровней напряженности электрических полей

зависят от времени нахождения служащего в рабочей зоне. Время приемлемого нахождения в контролируемой зоне в часах:

$$T = \frac{50}{E} + 2$$

Производство в условиях облучения электрическим полем с напряженностью 20-25 кВ/м продолжается не более 10 минут. При напряженности не выше 5 кВ/м пребывание людей в рабочей зоне допускается в течение 8 часов [54].

Для защиты от электромагнитного излучения компьютера используются жидкокристаллические мониторы, поскольку его излучение значительно меньше, чем у ЭЛТ мониторов (монитор с электроннолучевой трубкой). Также монитор расположен в углу, так что бы излучение поглощалось стенами.

Шум

Шум, как раздражающий фактор, оказывает неблагоприятное воздействие на организм человека. При работе компьютера основным источником шума является системный блок. возможно появление нервного напряжения и снижение работоспособности. Длительное воздействие шума снижает остроту слуха и зрения, повышает кровяное давление, утомляет центральную нервную систему, в результате чего ослабляется внимание, увеличивается количество ошибок в действиях рабочего, снижается производительность труда. Воздействие шума приводит к появлению профессиональных заболеваний.

Для данной категории работ определены предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука, которые приведены в таблице 25 [55].

Таблица 25 – Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука

Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука (в дБА)
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

Уровень шума на рабочем месте пользователей компьютера не должен превышать значений 50 дБА. Для снижения шума в помещениях проводятся следующие основные мероприятия:

- уменьшение уровня шума в источнике его возникновения;
- звукопоглощение и звукоизоляция;
- установка глушителей шума;
- рациональное размещение оборудования.

Освещение

Особая роль отводится контролю по обеспечению должного уровня освещения рабочего места. Поскольку местом проведения работ является помещение, то возникает необходимость максимального приближения освещения к естественному солнечному, чтобы избежать снижения зрения и повышение утомляемости работника.

Различают следующие виды производственного освещения: естественное, искусственное и совмещенное.

Естественное освещение характеризуется изменяющейся освещенностью на рабочих местах в течение суток года, которое обуславливается световым климатом. Поэтому данное освещение нормируется по коэффициенту естественной освещенности (КЕО) или (e) *естественного* освещения.

Коэффициент естественной освещенности равен [56]:

$$KEO = \frac{E}{E_0} \cdot 100\%$$

где E – освещенность в данной точке помещения;

E_0 – освещенности под открытым небом.

Величина КЕО при верхнем или комбинированном естественном освещении должна быть равна 4 %, а при боковом – 1,5 % [56].

Искусственное освещение помогает избежать многих недостатков, характерных для естественного освещения, и обеспечить оптимальный световой режим. Оно создается светильниками и прожекторами [57].

В компьютерном классе, где проводилось исследование, используется комбинированная система освещения, то есть общее искусственное и местное освещение [58]. Такое освещение соответствует уровню освещенности, необходимому для выполнения работ в компьютерном классе.

Микроклимат

Влияние на человека неблагоприятных метеорологических условий в течение длительного времени в резкой форме ухудшают его состояние здоровья, снижают продуктивность и приводят к болезням. Повышенная температура воздуха приводит к скорой утомляемости служащего, также приводит к перегреву организма, тепловому удару. Пониженная температура окружающей среды работника может вызвать охлаждение организма, вызвать простуду или обморожение [59].

Выполняемая работа относится к категории Ia по тяжести выполняемых работ, производится сидя и сопровождается незначительным физическим напряжением. Для данной категории работ определены оптимальные и допустимые границы основных параметров микроклимата, которые приведены в таблицах 26-27 [60, 61].

Таблица 26 – Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха φ, %	Скорость движения воздуха
Холодный	Ia	22-24	21-25	60-40	0,1
Теплый	Ia	23-25	22-26	60-40	0,1

Таблица 27 – Допустимые параметры микроклимата на рабочем месте

Период года	Категория работ	Температура воздуха, °С		Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, φ%	Скорость движения воздуха, не более	
		1	2			1	2
Холодный	Ia	20,0-21,9	24,1-25,0	19,0-26,0	15-75	0,1	0,1
Теплый	Ia	21,0-22,9	25,1-28,0	20,0-29,0	15-75	0,1	0,2

Ориентируясь на оптимальные и допустимые показатели микроклимата на рабочих местах [50], можно сделать вывод о том, что метеоусловия являются оптимальными, то есть гарантируют поддержание нормального функционального и теплового состояния организма без напряжения реакции терморегуляции и производят условия для повышенной степени работоспособности.

Ионный состав воздуха должен содержать следующее количество отрицательных и положительных аэроионов: минимально необходимый уровень 600 и 400 ионов в 1 см³ воздуха; оптимальный уровень 3000-5000 и 1500-3000 ионов в 1 см³ воздуха; максимально допустимый – 50000 ионов в 1 см³ воздуха [62].

Характерные требования к помещениям, где используются компьютеры:

- площадь на одно рабочее место должна быть не менее 6 м², а объем - не менее 20 м³;

- не допускается расположение рабочих мест в подвальных помещениях.

В помещениях с компьютерами ежедневно проводится влажная уборка. До и после работы за компьютером помещение проветривается в течение 5-10 минут, желательны частые перерывы во время работы [63].

Вредные вещества

Основные характеристики взрыво-, пожароопасных и токсических свойств сырья, материалов и продуктов производства представлены в таблице 28 [68].

Таблица 28 – Характеристика свойств сырья, материалов и продуктов

Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, готовой продукции, отходов производства	Класс опасности	Агрегатное состояние при нормальных условиях	Температура, °С		ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений ГН 2.2.5.1313-03, мг/м³	Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)
			кипения	плавления		
Сероводород	2	бесцветный газ	минус 60,8	минус 85,7	10	При большой концентрации — в результате поражения обоняния — не чувствуется тяжелый запах сероводорода. При малых концентрациях вначале наблюдается раздражение конъюнктивы и роговицы глаз, симптомы воспаления в носовой полости, кашель, слабость, слюноотделение, головная боль, понижение артериального давления, учащенный пульс;
Оксид углерода	4	бесцветный газ	минус 192	минус 207	20	Токсическое действие СО проявляется тканевой гипоксией. СО соединяется с гемоглобином, образуя карбоксигемоглобин
Бензол	2	бесцветная жидкость	80,1	5,5	5	Канцероген
Толуол	3	бесцветная жидкость	110,6	минус 95	50	Слабый канцероген
Аммиак	4	бесцветный газ	минус 33,4	минус 77,8	20	При остром отравлении аммиаком поражаются глаза и дыхательные пути, при высоких концентрациях возможен смертельный исход.

Для исключения возможности возникновения отравлений или удушья персонал:

- соблюдает нормы технологического режима;
- соблюдает требования промышленной безопасности при подготовке и проведению предупредительного и планового ремонта оборудования;
- обеспечивает исправное состояние и бесперебойную работу контрольно-измерительных приборов, систем автоматизации, сигнализации и блокировок;
- системы производственной вентиляции.

Психофизические факторы

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 психофизические факторы условно можно разделить на физические (статические и динамические) и нервно-психические

перегрузки. К нервно-психическим перегрузкам относится умственное перенапряжение, эмоциональные перегрузки, монотонность труда.

Поскольку основным каналом получения информации от ПК является монитор, то неизбежно увеличивается нагрузка на зрительную систему.

Ведущими компонентами трудового процесса при работе на компьютере служат однообразные многократно повторяющиеся нагрузки на верхние конечности и постоянное зрительное напряжение, особенно при необходимости моторно-зрительной координации, а также нервно-эмоциональное напряжение, стрессы, связанные с ответственностью за решение выполняемых задач.

Поэтому при работе за компьютером рекомендуется устраивать перерывы. Регламентируемые перерывы продолжительностью 20-30 минут, являющиеся составной частью режимов труда, устанавливаются через каждые 1-2 часа после начала смены и через 2 часа после обеденного перерыва.

Электробезопасность

Исследование проводилось в компьютерном классе, где компьютер является основным источником поражения током.

При поражении электрическим током различают два вида травм: местные – ожоги, электрические травмы, механические повреждения, общие – электрические удары. Электрические удары в зависимости от исхода делятся на 4 степени:

- 1 – судорожное сокращение мышц без потери сознания;
- 2 – судорожное сокращение мышц с потерей сознания;
- 3 – нарушение сердечной деятельности или дыхания;
- 4 – отсутствие дыхания и кровообращения – клиническая смерть [69].

Для защиты от попадания высокого напряжения на корпус оборудования используется заземление – преднамеренное электрическое соединение с землей металлических нетоковедущих частей, которые могут оказаться под напряжением.

Средства защиты

К средствам защиты от попадания на кожу вредных химических веществ служат резиновые перчатки, лабораторные халаты, шапочки, обувь. Для защиты дыхательных путей от действия вредных химических веществ служат специальные ватно-марлевые повязки, респираторы, противогазы. Для защиты слизистой оболочки глаз можно использовать специальные очки [66].

5.2 Охрана окружающей среды

Вредное воздействие предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности распространяется, главным образом, на водные бассейны и атмосферу. Эта промышленность относится к наиболее водоемким отраслям народного хозяйства. По объектам водопотребления её опережает лишь энергетика, металлургическая, химическая промышленность и коммунальное хозяйство.

Для борьбы с загрязнением атмосферы на каталитической установке применяют следующие меры:

- воздух, с компрессорных установок проходит очистку в центробежных циклонах, после чего сбрасывается в атмосферу;
- газы, которые не могут быть использованы в дальнейшем для переработки подаются на факельную установку;
- совершенствование производства и создания новых технологий (например, безотходная технология для совместного получения АИ-93 и А-76, переход на производство неэтилированного бензина, уменьшение ароматических углеводородов в бензине;
- каталитический дожиг выбросов;
- использование котлов утилизаторов для использования тепла отходящих газов с целью снижения теплового загрязнения атмосферы;
- сооружения линий аварийных сбросов давления в факельную линию.

Воздействие на гидросферу отсутствует, так как слив вредных веществ отсутствует. Воздействие на литосферу отсутствует, так как выброс твердых остатков отсутствует.

5.3 Анализ факторов, характеризующих возникновение чрезвычайных ситуаций

При эксплуатации электрооборудования (в данном случае ПК) возможно возникновение чрезвычайных ситуаций, требующих обеспечения электро- и пожарной безопасности на рабочем месте. Источниками возникновения пожара могут быть электрические схемы от ЭВМ, устройства электропитания, кондиционирования воздуха. В данных объектах по некоторым причинам (снижение сопротивления изоляции, ослабление контактов, перегрузка сетей, короткое замыкание) возникает перегрев элементов, что приводит к появлению искр и возгоранию.

Согласно [67] не электротехническому персоналу, выполняющему работы, при которых может возникнуть опасность поражения электрическим током, присваивается группа I по электробезопасности.

Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. На кафедре размещены таблички с указанием номера телефона вызова пожарной охраны, кроме того размещен схематичный план эвакуации людей при пожаре; дополнительно разработана инструкция, определяющая действия персонала в случае возникновения очага возгорания. Согласно Статье 11 [67] установлен и выполняется запрет на курение в помещении. Определен порядок хранения и уборки отходов химических веществ, так как они используются рядом с рабочим местом. В соответствии с требованиями пожарной безопасности и охраны труда, проводится регулярный инструктаж и проверка знаний по технике безопасности на рабочем месте. Помещение оснащено первичными средствами пожаротушения: огнетушители, лопаты, ящики с песком, асбестовые одеяла.

Горючие компоненты в помещении - строительные материалы для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, перфокарты и перфоленты, изоляция кабелей и др.

В случае возникновения пожара, необходимо предпринять следующие меры: обесточить помещение, вызвать службу пожарной охраны. Если горит электроприбор (ПК) – накрыть его асбестовым одеялом или другим плотным материалом и дожидаться прекращения горения из-за отсутствия доступа кислорода. Затем воспользоваться порошковым огнетушителем. Если масштабы возгорания велики, то необходимо закрыть дверь в горящее помещение, чтобы снизить скорость распространения огня, соблюдать спокойствие и эвакуироваться.

5.4 Правовые вопросы обеспечения безопасности

При выполнении научно-исследовательской работы необходимо следовать требованиям трудового кодекса РФ. Трудовой кодекс РФ предусматривает обеспечение права каждого работника на справедливые условия труда, в том числе на условия труда, отвечающие требованиям безопасности и гигиены, права на отдых, включая ограничение рабочего времени, предоставление ежедневного отдыха, выходных и нерабочих праздничных дней, оплачиваемого ежегодного отпуска [46].

Согласно [68], необходимо проводить обязательные предварительные (при поступлении на работу) и периодические медицинские осмотры (обследования) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

Проект перечня национальных стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимо использовать средства индивидуальной защиты [69].

Во избежание несчастных случаев, следует проводить обучение и проверять знания работников [67].

Заключение

Построение кинетической модели является одним из важных этапов при разработке математической модели химико-технологического процесса. Были обработаны экспериментальные данные, полученные при проведении исследований синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железном катализаторе. Составлен материальный баланс.

При анализе результатов было выявлено, что с увеличением времени контакта в продуктах синтеза возрастает выход алканов и изоалканов. Как показывают результаты исследований алкены и циклоалканы могут претерпевать вторичные превращения.

Степень превращения по монооксиду углерода возрастает при повышении температуры и времени контакта. В исследованном интервале варьирования параметров максимальное значение степени превращения составило 89 %.

На основании анализа механизма и кинетики синтеза Фишера-Тропша, составлена совокупность брутто-реакций процесса образования алканов, алкенов, изоалканов, циклоалканов и аренов. Сформирована кинетическая модель многокомпонентного процесса синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном катализаторе. С учетом полученных новых экспериментальных данных кинетическая модель откорректирована и уточнены значения кинетических параметров.

Для расчета по математической модели кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железосодержащем катализаторе была разработана программа расчёта на языке Pascal.

Средняя погрешность, рассчитанная при сравнении экспериментальных и расчётных данных материального баланса синтеза, не превышает 3 %.

При сравнении расчетных и экспериментальных данных групповых компонентов синтеза, было выявлено, что параллельный механизм не позволяет полностью описать кинетические закономерности образования таких продуктов

как алкены, циклоалканы и арены, поэтому данный механизм был дополнен реакциями превращения данных компонентов и откорректирована кинетическая модель.

На основании проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что при введении дополнительных реакций, механизм более правильно отражает превращения групповых компонентов: алканов, изоалканов, алкенов, циклоалканов и аренов.

Таким образом, разработанную кинетическую модель можно применять при исследовании влияния параметров на выход продуктов синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном железном катализаторе и в дальнейшем для разработки математических моделей реакторов синтеза.

В ходе выполнения исследований в разделе «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» рассчитали бюджет НТИ для различных вариантов исполнения, на основании чего определили финансовый показатель разработки, показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности.

При выполнении раздела «Социальная ответственность» рассмотрели безопасность на производстве, правовые вопросы обеспечения безопасности, сделали анализ вредных и опасных факторов на рабочем месте, также анализ факторов, которые характеризуют возникновение чрезвычайных ситуаций.

Список публикаций студента

1. Ефремова Е.В., Григорьева М.М. Моделирование кинетики синтеза Фишера-Тропша на ультрадисперсном катализаторе // XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Химия (Томск, 29 мая – 1 июня 2017 г.). – Томск: Издательство Томский политехнический университет, 2017. – Химия – с. 301.

2. Григорьева М.М., Шалжанова К.Б. Моделирование кинетики синтеза органических соединений из оксида углерода и водорода // XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Химия (Томск, 21-24 мая 2018 г.). – Томск: Издательство Томский политехнический университет, 2018. – Химия – с. 364 – 365.

Список используемых источников

1. Крылов О.В. Вестник РАН // 2000. Т. 70, № 2. С. 136.
2. Крылова, А.Ю., Куликова М.В., Лapidус А.Л. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша для процессов получения жидких топлив из различного сырья // Химия твердого топлива. – 2014, № 4. – С. 18-21.
3. Steynberg, A.P. Fischer-Tropsch Reactors Technology / A.P. Steynberg, M.E. Dry, B.H. Davis, B.B. Breman.-Elsevier, 2004. - Vol.152, - P.700
4. Dry, M.E.The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 / M.E. Dry //Catal. Today. – 2002. – Vol. 71, - P. 227-241.
5. Химическая технология нефти и газа. Конспект лекций: учебное пособие / авторы-сост.: Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев, А.А. Салищева; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 158 с.
6. Yang J., Liu Y., Chang J., Wang Y.N. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42(21). P. 5066.
7. Крылова, А.Ю., Продукты синтеза Фишера-Тропша // Химия твердого топлива. – 2014, № 1. - С. 23-36.
8. Хаджиев, С.Н., Первые промышленные процессы Фишера-Тропша в Германии / С.Н. Хаджиев, Л.А. Вытнова // Нефтехимия. - 2008. - Т. 48, №2. - С.133-148.
9. Крылова, А.Ю. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша – ядро стратегии получения синтетических жидких топлив / А.Ю. Крылова // Кинетика и катализ. - 2012. Т. 53, № 6. - С. 790-795.
10. Лapidус, А.Л. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах / А.Л.Лapidус, А.Ю.Крылова. // Российский химический журнал. - 2000. - Т. 44. - № 1. – С. 43–56.
11. Xiaojun Lu. Fischer-Tropsch synthesis: towards understanding: ph.d.Thesis.Johannesburg , – 2011.

12. Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis / G.P. van der Laan. -Groningen:Thesis University of Groningen. - With ref. - With summary in Dutch. – 2003.
13. Ellepola, J. Development of a synthesis tool for Gas-To-Liquid complexes / J. Ellepola, N. Thijssen, J. Grievink, G. Baak, A. Avhale, J. Schijndel // Computers and Chemical Engineering. - 2012. - Vol. 42, - P. 1-2.
14. P.J. de Kok, Rob R.M. Shell GTL, from Bench scale to World scale / P.J.deKok, R.M. Rob. // Overtoom Proceedings of the 3rd Gas Processing Symposium. - 2012, P. 157–164.
15. Fleisch, T. H. Emergence of the Gas-to-Liquids Industry: Review of GlobalGTL Developments / T.H. Fleisch, R.A. Sills, M.D. Briscoe // Journal of Natural Gas Chemistry. - 2002. - Vol. 11, - P. 1-14.
16. Синева, Л.В. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора синтеза Фишера-Тропша / Л.В. Синева, В.З. Мордкович, В.С.Ермолаев, И.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, И.Г. Соломоник // Катализ в промышленности. –2012.- №6.– С. 13–22.
17. Khodakov, A.Y. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels / A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland // Chem. Rev. - 2007. - Vol. 107, - P. 1692-1744.
18. Dry, M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950–2000 / M.E. Dry // Catalysis Today. - 2002. - Vol. 71. - P.227-241.
19. Farzad, S. Study of effective parameters in the Fischer Tropsch synthesis using monolithic CNT supported cobalt catalysts / S. Farzad, A. Rashidi, A. Haghtalab, M.A. Mandegari // Fuel. - 2014. - Vol. 132, - P. 27–35.
20. Derevich, I.V. The Thermal Stability of Fischer-Tropsch Reactor with a Stationary Layer of Catalyst Particles / I.V. Derevich // High Temperature. - 2007. - Vol. 45, №.4. - P.531–541.
21. Mamonova, N.A. One-Dimensional Heterogeneous Model of a Fischer-Tropsch Synthesis Reactor with a Fixed Catalyst Bed in the Isothermal Granules

Approximation / N.A. Mamonova, L.M. Kustov, S.A. Alkhimova, M.N. Mikhailova // *Catalysis in Industry*. - 2013. - Vol. 5, №3. - P.223-231.

22. Хасин, А.А. Новые подходы к организации процесса синтеза Фишера-Тропша. Использование реакторов с каталитически активными мембранами / А.А. Хасин // *Российский химический журнал*. - 2003. - Т. 47, - №6. - С. 36-47.

23. Guettel, R. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: A simulation study / R. Guettel, T. Turek // *Chemical Engineering Science*. - 2009. - Vol. 64, - P. 955-964.

24. Fox, J.M. Fischer-Tropsch reactor selection / J.M. Fox // *Catalysis Letters*. - 1990. - Vol. 7, - P. 281-292.

25. Sie, S.T. Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactors / S.T. Sie R. Krishna // *Applied Catalysis A: General*. - 1999. - Vol. 186, - P. 55–70.

26. Davis, B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis / B.H. Davis // *Catalysis Today*. - 2002. – Vol. 71, - P. 249-300.

27. Davis, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities / Davis B.H. // *Topics in Catalysis*. - 2005. - Vol. 32, - №3-4. - P. 143-168.

28. Jager, B. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis / B. Jager, M.E. Dry, T. Shingles, A.P. Steynberg // *Catalysis Letters*. - 1990.—Vol, 7. - P. 293-302.

29. Хасин, А.А. Каталитические реакторы для процесса Фишера-Тропша / А.А. Хасин, В.А. Кириллов // *Катализ в промышленности*. – 2002 - №2, - С. 26–38.

30. Макарян, И.А. Конструкции реакторов синтеза Фишера-Тропша в крупнотоннажных производствах синтетических жидких топлив / И.А. Макарян, В.И. Савченко // *Мир нефтепродуктов*. - 2014, - №3. - С. 28-37.

31. Saravanan, P. Greenhouse gas emission reduction and tailgas maximization at ORYX GTL / P. Saravanan, K. Vyas // *Society of Petroleum Engineers - International Petroleum Technology Conference 2014, IPTC 2014*:

Unlocking Energy Through Innovation, Technology and Capability. - 2014. - Vol. 2, - P. 990 - 1010.

32. Chambrey, S. Fischer-Tropsch synthesis in milli-fixed bed reactor: Comparison with centimetric fixed bed and slurry stirred tank reactors / S. Chambrey, P. Fongarland, H. Karaca, S. Piché, A. Griboval-Constanta, D. Schweich, F. Lucke, S. Savin, A.Y. Khodakov // *Catalysis Today*. - 2011. - Vol. 171, - P. 201-206.

33. Rahimpour, M.R. A novel slurry bubble column membrane reactor concept for Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology / M.R. Rahimpour, S.M. Jokar, Z. Jamshidnejad // *Chemical engineering research and design*. - 2012. - Vol. 90, - P. 383- 396.

34. Shaikh, A. Scale-up of Bubble Column Reactors: A Review of Current State-of-the-Art / A. Shaikh, M. Al-Dahhan // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2013. - Vol. 52, - P. 8091-8108.

35. Крылова, А.Ю. Состояние процессов получения синтетических жидких топлив на основе синтеза Фишера-Тропша / А.Ю. Крылова, Е.А. Козюков // *Химия твердого топлива*. - 2007, - № 6. - С. 16 - 25.

36. Хаджиев, С.Н. Синтез Фишера-Тропша в сларри-реакторе в присутствии синтезированных *insitu* в углеводородной среде наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов / С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова, М.В. Куликова, А.С. Лядов, С.А. Сагитов / *Нефтехимия*. - 2013. - Т. 53, - № 3. - С. 171-176

37. Куликова, М.В. Синтез Фишера-Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода / М.В. Куликова, Л.М. Земцов, С.А. Сагитов и др. // *Химия твердого топлива*. - 2014, - № 2. - С. 32-38.

38. Eilers, J. The shell middle distillate synthesis process (SMDS) / J. Eilers, S.A. Posthuma, A.T. Sie // *Catalysis Letters*. - 1990. - Vol. 7, - P. 253-270.

39. Григорьев, Д.А. Производство моторных топлив из синтетической нефти, получаемой процессом Фишера-Тропша / Д.А. Григорьев, О.Ю.

Полетаева, Д.Ж. Латыпова // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2013, - №4. - С. 28-38.

40. Яковенко, Р.Е. Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 2. Получение синтетических углеводородов по методу Фишера-Тропша в реакторах различного типа / Р.Е. Яковенко, Г.Б.Нарочный, Н.Д. Земляков, В.Г. Бакун, А.П. Савостьянов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2012, - № 5. - С. 106-111.

41.Кравцов А.В., Левашова А.И., Ушева Н.В., Мойзес О.Е. Проблемы комплексного исследования синтеза Фишера-Тропша //Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Матер. научно-практ. конф. –Томск, 2002. –Т. 2. –с. 65–67.

42. Fischer-Tropsch-Synthese:[[Электронный курс]. – Режим доступа: [URL:http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/fischer_tropsch/fischer_tropsch.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/fischer_tropsch/fischer_tropsch.vlu.html).

43. Unruh D, Rohde M, Schaub G. Fischer-Tropsch Synthese von Kohlenwasserstoffen ausgehend von Biomasse – In-situ H₂O-Abscheidung und Verbesserung der Kohlenstoff-Nutzung [Электронный курс]. – Режим доступа: [URL:http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Workshopbaende/ws2003-2/ws2003-2_04_04.pdf](http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Workshopbaende/ws2003-2/ws2003-2_04_04.pdf).

44. Cronjé J.H., Schulz H., Fischer-Tropsch Synthese.– Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 14. – 329-355 S.

45. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина, З.В. Криницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.

46. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (принят ГД ФС РФ 21.12.2001) (ред. от 30.12.2008) // СПС Консультант.

47. Конституция Российской Федерации (принята на всенародном голосовании 12 декабря 1993 г.).

48. Федеральный закон от 17.07.1999 N 181-ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" (ред. от 09.05.2005, с изм. от 26.12.2005) // СПС Консультант.

49. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ "О специальной оценке условий труда".

50. Межгосударственный стандарт ГОСТ 12.0.230-2007 «Система стандартов безопасности труда. Система управления охраной труда. Общие требования.ILO-OSH2001».

51. Приказ от 12апреля 2011г. N 302н “Об утверждении перечня вредных и(или)опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров(обследований) работников, занятых на тяжелых работах с вредными и (или) опасными условиями труда”.

52. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 16 февраля 2009 г.N 45 "Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и Перечня вредных производственных факторов, при воздействии которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов".

53. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития РФ от 17 декабря 2010 г. N 1122н"Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи работникам смывающих и (или) обезвреживающих средств и стандарта безопасности труда "Обеспечение работников смывающими и (или) обезвреживающими средствами".

54. СанПиН 2.2.2.542-96. Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

55. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: санитарные нормы СН 2.2.4/2.1.8.562-96 утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора России 31 октября 1996 г. № 36. Москва.

56. Назаренко О.Б. Безопасность жизнедеятельности: Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2001. - 87 с.

57. Крепша Н.В., Свиридов Ю.Ф. Безопасность жизнедеятельности: Учеб.– метод. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. - 144 с.

58. СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение. - М.: Госстрой России, 2004. – 45 с.

59. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

60. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. Утверждены и введены в действие Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г.

61. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

62. СанПиН 2.2.4.1294-03. Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений.

63. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.

64. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 13 июня 2003 г. № 118 г. Москва.

65. ГОСТ 12.1.019-79. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

66. Крепша Н.В., Свиридов Ю.Ф. Безопасность жизнедеятельности: Учеб.— метод. пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. - 144 с.







































67. Федеральный закон от 23 февраля 2013 г. N 15-ФЗ "Об охране здоровья граждан от воздействия окружающего табачного дыма и последствий потребления табака".

68. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03: утверждены главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003. Москва.

69. Гигиенические требования к аэроионному составу воздуха производственных и общественных помещений: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.2.4.1294-03: утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 18 апреля 2003г. Москва.

Приложение Д

График проведения НИОКР

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т к і , кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
				сент.			окт.			ноя.			дек.			январ.			февр.			март			апрель			май			июнь																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
2	Выбор направления исследований	Руководитель, магистрант	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
3	Календарное планирование работ по теме	Магистрант	3																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
4	Изучение литературы, составление формализованной схемы превращений	Магистрант, эксперт	80																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
5	Проведение серии экспериментов на лабораторной установке.	Магистрант, эксперт																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																		
6	Разработка кинетической модели	Магистрант, руководитель	92																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	

Приложение Е

Literaturübersicht

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM61	Григорьева Мария Михайловна		

Руководитель ВКР Отделения химической инженерии

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ушева Наталья Викторовна	к.х.н., доцент		

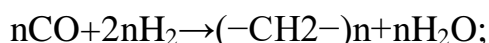
Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Щеголихина Юлия Викторовна	к.ф.н.		

1 Zweck des Syntheseprozesses der Fischer-Tropsch

Die nach ihren Erfindern benannte Fischer-Tropsch-Synthese (kurz FTS) ist die an Übergangsmetallen – vor allem Eisen, Cobalt, Nickel und Ruthenium – heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenmonoxid zu gesättigten und ungesättigten, vornehmlich unverzweigten Kohlenwasserstoffen der homologen Reihe.

Hauptreaktionsgleichung:



Nebenprodukte sind Alkohole, Aldehyde, Ketone und organische Säuren.

Historische Entwicklung [42]:

1902: Sabatier und Senderens, erste Kohlenwasserstoffsynthese (Methan) aus Synthesegas an Nickel- und Cobaltkatalysatoren bei Temperaturen von ca. 300 °C;

ab 1925: Fischer und Tropsch (Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr), Synthesegasumsetzung zu höheren Kohlenwasserstoffen (Olefine und Paraffine) sowie sauerstoffhaltigen Verbindungen an Fe-, Co- und Ni-Katalysatoren bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich 160 bis 300 °C;

1936: Ruhrchemie AG/Oberhausen, Inbetriebnahme der ersten technischen FTS-Anlage mit modifiziertem Cobaltkatalysator im Festbettreaktor („Kobalt-Normaldrucksynthese“), später auch bei erhöhtem Reaktionsdruck („Kobalt-Mitteldruckverfahren“);

1944: Höhepunkt der Kraftstofferzeugung durch FT-Synthese ausgehend von Kohle im damaligen Deutschen Reichsgebiet: 600.000 t/Jahr; Produktionsstopp nach Kriegsende;

seit 1955: SASOL/Südafrika, großtechnische Erzeugung von Benzin, Dieselkraftstoff, Hartparaffinen sowie Olefinen und sauerstoffhaltigen Verbindungen auf Basis von Kohle mit Eisenkatalysatoren und verschiedenen Reaktortypen (siehe unten); Kapazität: ca. 6 Mio. t/Jahr;

seit 1992: Petro SA/Südafrika, Benzinherstellung durch FTS auf Basis von Erdgas; Kapazität: ca. 1.5 Mio. t/Jahr;

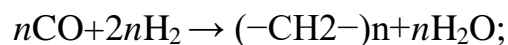
seit Anfang der 1990er Jahre: wiedererstarktes weltweites Interesse am FTS-Verfahren als Möglichkeit der Umwandlung von Erdgas aus abgelegenen Vorkommen zu hochwertigem Mitteldestillat (Diesel, Kerosin). Erhöhung der Mitteldestillatausbeute durch mildes Hydrocracken von festem Produkt („Wachs“);

seit 1993: als praktisches Ergebnis dieses Trends erfolgt in Bintulu/Malaysia die Mitteldestillaterzeugung auf Basis Erdgas mittels FTS an Cobalt (Shell Middle Distillate Process, SMDS); Kapazität: 390.000 t/Jahr;

weitere Projekte z.B. in Alaska (BP-Amoco), Nigeria und Katar (SASOL mit Chevron) stehen vor der Realisierung;

2 der Mechanismus des Verfahrens

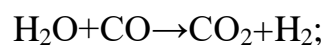
Die Hauptreaktion der Fischer-Tropsch-Synthese besteht in der Bildung aliphatischer Kohlenwasserstoff-Ketten [42]:



$$\Delta RH_0(250^\circ\text{C}) = -158,5 \text{ kJ/mol};$$

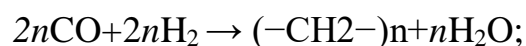
Die Methylengruppe $(-\text{CH}_2-)$ bezeichnet ein Kettenglied eines Kohlenwasserstoffmoleküls.

Je nach Katalysator (insbesondere an Eisenkatalysatoren) und Reaktionsbedingungen kann das gebildete Wasser mit noch nicht umgesetztem CO reagieren (Konvertierung) [42]:



$$\Delta RH_0(250^\circ\text{C}) = -39,5 \text{ kJ/mol};$$

Bei vollständiger Wasserkonvertierung erhält man [42]:

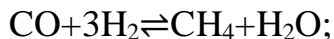


$$\Delta RH_0(250^\circ\text{C}) = -189,5 \text{ kJ/mol};$$

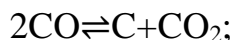
Nach diesen Reaktionsgleichungen sollte das verwendete Synthesegas deshalb entsprechend zusammengestellt sein, also mit einem H_2/CO Verhältnis

zwischen ca. 0,5 und 2. Solche Gasgemische lassen sich technisch aus Kohle bzw. Erdgas erzeugen.

Begleitreaktionen der FTS sind die Methanisierung (Erdgashauptbestandteil) und die CO-Disproportionierung nach Boudouard-Reaktion [42]:



$$\Delta RH_0(250^\circ\text{C}) = -213 \text{ kJ/mol};$$



$$\Delta RH_0(250^\circ\text{C}) = -175,6 \text{ kJ/mol};$$

Die Methanbildung ist als Grenzfall der Fischer-Tropsch-Synthese anzusehen (kein Kettenwachstum) und wie die Bildung von Kohlenstoff, welcher sich auf dem Katalysator abscheiden kann, unerwünscht. Durch Abstimmung von Reaktionsbedingungen und Katalysator kann das Ausmaß dieser Reaktionen minimiert werden.

Die Fischer-Tropsch-Synthese ist stark exotherm (siehe Reaktionsgleichungen). Die freigesetzte Reaktionswärme beträgt ca. 25 % der Verbrennungswärme des eingesetzten Synthesegases. Für die Reaktionsführung der Synthese im technischen Maßstab ist deshalb die Abfuhr der Reaktionswärme von hoher Bedeutung, um

- eine irreversible Schädigung des Katalysators zu verhindern,
- eine gleichbleibende Produktselektivität zu gewährleisten,
- und ein mögliches „Durchgehen“ der Reaktion zu vermeiden.

2.1 Kettenwachstum

In Abgrenzung zu anderen katalytischen Umsetzungen von H_2 -CO-Gemischen (Synthesegas) wie Methanolsynthese, Isosynthese und Hydroformylierung müssen FTS-Katalysatoren in der Lage sein, die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Kohlenmonoxids zu spalten und in einer Abfolge sich wiederholender Wachstumsschritte an der Katalysatoroberfläche (Oberflächenpolymerisation) vornehmlich lineare Verbindungen zu bilden.

2.2 Wachstumsschritt

Kettenwachstum erfolgt durch Einschub einer CH₂-Gruppe, dem Monomeren, welches im Gegensatz zu herkömmlichen Polymerisationen *in situ* gebildet wird. Ein Wachstumsschritt beinhaltet eine Vielzahl von Einzelreaktionen [42]:



Abbildung 1 – Chemisorption von CO an der Katalysatoroberfläche



Abbildung 2 – Chemisorption von zwei Mol H₂ an der Katalysatoroberfläche (dissoziativ)



Abbildung 3– C-O-Bindungsspaltung

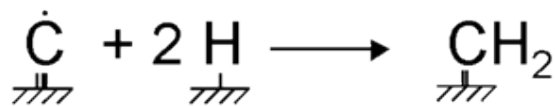


Abbildung 4 – Bildung einer CH₂-Spezies

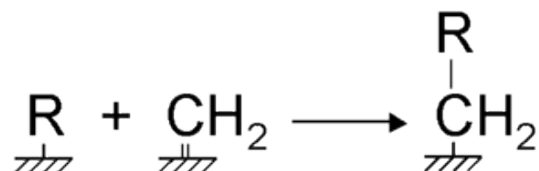


Abbildung 5 – Einschub einer CH₂-Spezies in eine adsorbierte Alkylkette

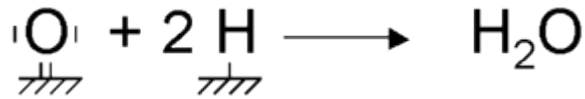


Abbildung 6 – Bildung von Wasser

2.3 Wachstumswahrscheinlichkeit (α) und Produktverteilung

Die Gesamtproduktverteilung hängt von der Wahrscheinlichkeit des Einschubes einer CH₂-Gruppe, sprich der Wachstumswahrscheinlichkeit einer adsorbierten Alkylspezies, ab. Bei Annahme einer Wachstumswahrscheinlichkeit (α), die von der Kettenlänge n unabhängig ist und ausschließlicher Produktdesorption als Alkan lässt sich dieser Zusammenhang wie folgt vereinfacht darstellen [42]:

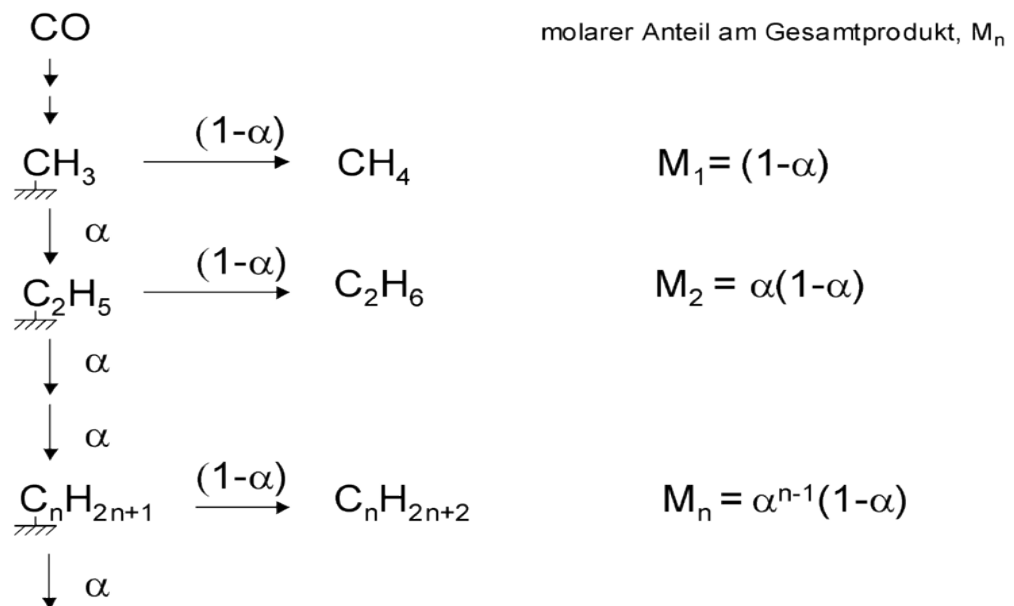


Abbildung 7 – die Verteilung des Alkane

Die molare Gesamtproduktverteilung kann somit mit Hilfe eines einzigen Parameters, der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α , beschrieben werden [42]:

$$M_n = \alpha^{n-1} * (1 - \alpha) = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} * \alpha^n;$$

Durch Logarithmieren erhält man:

$$\lg M_n = \lg (1 - \alpha) + n \cdot \lg \alpha;$$

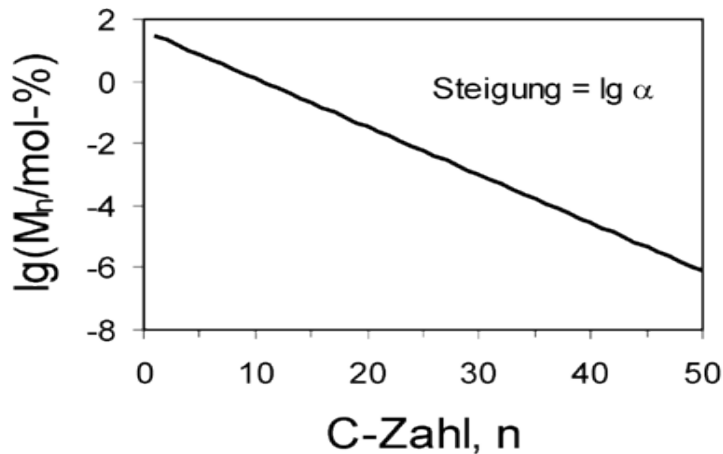


Abbildung 8 – also eine Geradengleichung mit der Steigung $\lg \alpha$

Dieser Zusammenhang wurde zuvor auch von Schulz und Flory zur Beschreibung idealer Polymerisationen hergeleitet, man kennzeichnet solche Reaktionen deshalb häufig mit dem Begriff "Schulz-Flory-Kinetik".

In technischen Verfahren können je nach gewünschtem Produkt Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten zwischen 70 bis ca. 90 % erzielt werden. Hierbei spielen insbesondere die Wahl der Reaktionstemperatur sowie des Katalysators eine Rolle. Bei hohen Temperaturen werden beispielsweise bevorzugt kürzere Ketten gebildet.

3 Produktbildung

3.1 Paraffine/Olefine

Lineare Paraffine und Olefine sind als Hauptprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese anzusehen. Sie entstehen ausgehend von einer chemisorbierten Alkylkette durch[42,44]:

- assoziative Desorption unter Wasserstoffanlagerung (Paraffin)
- dissoziative Desorption unter α -Wasserstoffabspaltung (Olefin-(1))

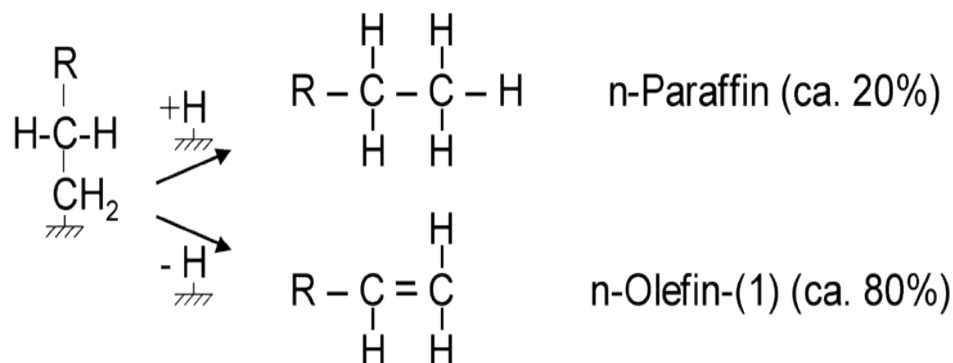


Abbildung 9 – Alkylkette

Die Olefinbildung ist hierbei die bevorzugte Reaktion. *n*-Olefine-(1), welche wichtige Wertprodukte darstellen, können unter Reaktionsbedingungen allerdings adsorbieren und in Folgereaktion zum Paraffin hydriert werden oder eine neue Kette starten. Sekundäre Verschiebung der Doppelbindung ist ebenfalls möglich. Diese Folgereaktionen sind mit steigender Kettenlänge stärker ausgeprägt.

3.2 Verzweigte Verbindungen

Als verzweigte Verbindungen entstehen bei der FTS fast ausschließlich mono-methyl-verzweigte Verbindungen. Sie entstehen bevorzugt bei hoher Reaktionstemperatur, ihr Anteil liegt jedoch in der Regel deutlich unterhalb von ca. 15 Gew.-%. Über ihren Entstehungsweg ist ebenfalls nur wenig bekannt. Es wird angenommen, dass entweder sekundärer Wiedereinbau von Olefinen oder Kombination einer Alkyliden- mit einer Methylspezies bei ihrer Bildung eine Rolle spielen können.

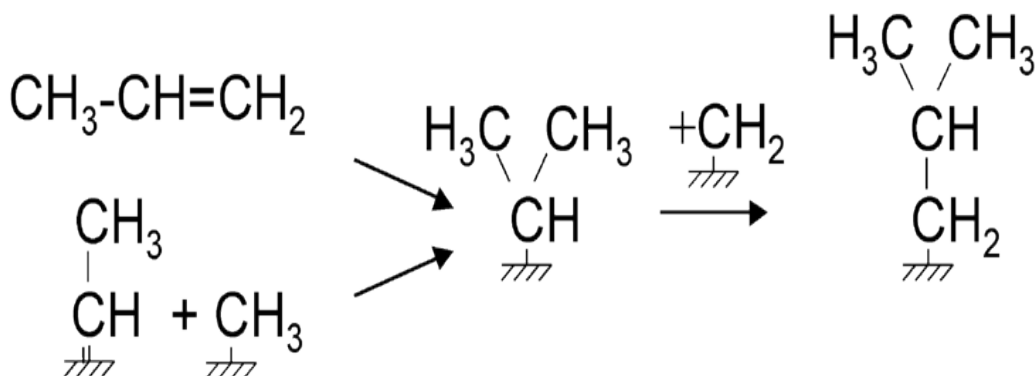


Abbildung 10 – Kombination einer Alkyliden

3.3 Sauerstoffhaltige Verbindungen

Sauerstoffhaltige Verbindungen sind als Nebenprodukte der FTS anzusehen. Ihr Anteil am Gesamtprodukt beträgt in der Regel deutlich weniger als 10 Gew.-%. Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen machen lineare Alkohole und Aldehyde den Hauptbestandteil aus. Auch sie können wichtige Wertprodukte darstellen. Über ihre Entstehungswege ist jedoch wenig bekannt. Es wird angenommen, dass entweder der Einschub einer molekularen CO-Gruppe oder die Anlagerung einer OH-Gruppe an eine Alkylidenspezies zu einer sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies führen könnte, die ihrerseits als Alkohol oder Aldehyd desorbieren soll.

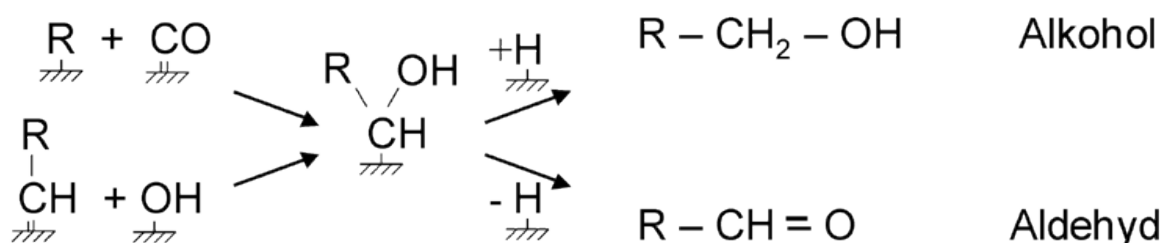


Abbildung 11 – molekularen CO-Gruppe oder die Anlagerung einer OH-Gruppe

4 Katalysatoren

Eisen, Cobalt, Nickel und Ruthenium sind aktiv für die Fischer-Tropsch-Synthese. Von diesen kommen gegenwärtig nur Eisen und Cobalt zum technischen Einsatz. Nickel ist instabil (Nickelcarbonylbildung) und neigt zu hoher Methanbildung. Ruthenium, obwohl äußerst aktiv, findet aufgrund seines hohen Preises keine kommerzielle Anwendung [42].

Technische Katalysatoren können durch eine Vielzahl von Möglichkeiten modifiziert und an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden, z.B. durch die Verwendung von:

- Trägern (z.B. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2)
- Strukturellen Promotoren (schwer reduzierbare Metalloxide, wie z.B. ThO_2 , MgO , ZrO_2 , MnO)

- Reduktionspromotoren (z.B. Cu, Pt, Ru; erleichterte Reduktion des Katalysatorvorläufers bei Vorbehandlung)
- Chemischen Promotoren (Reaktionsgeschwindigkeitsbeschleunigung, z.B. Kalium bei Eisenkatalysatoren)
- Die Herstellung technischer Katalysatoren erfolgt durch:
 - Schmelzen aus den Katalysatorbestandteilen („Eisenschmelzkatalysatoren“)
 - chemische Fällung aus den entsprechenden Metallsalzlösungen
 - Imprägnierung von Trägern mit Metallsalzlösungen

Letztere Methode zielt auf größtmögliche Dispersion des aktiven Metalls und findet vor allem mit Cobalt, dem gegenüber Eisen wesentlich teureren Metall (250-fach), Anwendung. Cobaltkatalysatoren zeichnen sich durch vergleichsweise höhere Aktivität und längere Lebensdauer aus. Sie eignen sich jedoch nicht zum Einsatz bei hohen Reaktionstemperaturen (Hochtemperatur-FTS).

5 Einflussparameter

Katalysatoraktivität und Selektivität der FTS sind stark von den Bedingungen im Reaktor, wie beispielsweise Temperatur (T), Partialdruck (p) von Synthesegasbestandteilen und entstehendem Wasser sowie von der Kalium-Dotierung der Eisenkatalysatoren abhängig. Der teilweise komplexe Einfluss der Reaktionsbedingungen ist in folgender Tabelle vereinfacht dargestellt [42].

Tabelle 1 – Abhängigkeiten von verschiedenen Einflussparametern

	T	P gesamt	P_{H_2}	P_{CO}	P_{H_2O}	<i>Kalium</i>
Methanselektivität	+	-	+	-	-	-
Kettenlänge	-	+	-	+	+	+
Olefinselektivität	~	~	-	+	+	+
Alkoholselektivität	-	+				+
Kettenverzweigung	+	-	~	~	~	-
Katalysatoraktivität	+	+	+	~, -	~, -	-
Kohlenstoffabscheidung	+	~				-

(+) Zunahme mit steigendem Parameter;

(-) Abnahme mit steigendem Parameter;

(~) keine eindeutige Abhängigkeit;

6 Reaktoren

In technischen Fischer-Tropsch-Prozessen sind eine Vielzahl von Reaktoren zum Einsatz gekommen. Besonders wichtig ist eine möglichst genaue Temperaturführung bei der stark exothermen Fischer-Tropsch-Reaktion. Diese wird in der Regel mittels Wärmetausch im Reaktor unter Wasserdampferzeugung erzielt [42, 43].

6.1 Reaktoren für Tieftemperatur-FTS

Bei Tieftemperatur-FTS werden sowohl Rohrbündelreaktoren als auch Suspensionsreaktoren verwendet.

6.2 Rohrbündelreaktor

Im Rohrbündelreaktor befindet sich der Katalysator in Extrudatform (4-5 mm) in den von außen gekühlten Rohren (bis zu 2.000, Länge: 10-12 m, Durchmesser: 3-5 cm), das Synthesegas überströmt das Katalysatorbett von oben nach unten, und gasförmige und flüssige Reaktionsprodukte verlassen den Reaktor bodenseitig.

6.3 Suspensionsreaktor

In diesem Reaktor befindet sich der Katalysator in fein verteilter Form ($<0,2$ mm) im bei Reaktionsbedingungen flüssigen Reaktionsprodukt (Wachs), das Synthesegas wird unten eingedüst und reagiert, während es den Reaktor durchströmt. Bei Reaktionsbedingungen gasförmige Produkte verlassen den Reaktor kopfseitig, während flüssige Produkte nach Filterung seitlich entnommen werden können. Die Wärmeabfuhr erfolgt über Rohrgehänge im Inneren des Reaktors.

Suspensionsreaktoren sind erst in jüngerer Zeit entwickelt worden. Gegenüber Rohrbündelreaktoren zeigen sie jedoch erhebliche Vorteile bezüglich:

- Temperaturführung (homogene Temperaturverteilung);
- Katalysatoraustauschbarkeit (möglich während des Synthesebetriebes);
- Katalysatornutzung (kleine Katalysatorkorngrößen, hohe Porennutzungsgrade);
- Einfachheit der Bauweise (geringere Investitionskosten);

6.4 Reaktoren für Hochtemperatur-FTS

Bei hohen Temperaturen werden nur sehr geringe Mengen von bei Reaktionsbedingungen flüssigen Produkten gebildet. Die Reaktion kann hier deshalb in Wirbelschichtreaktoren durchgeführt werden, die eine sehr gute Temperaturführung ermöglichen. Als Katalysatoren werden feine Pulver von

Eisenschmelzkatalysatoren verwendet, welche besonders abriebfest sein müssen, um den Anteil nicht filterbarer Feinstpartikel möglichst gering zu halten. Man unterscheidet Reaktoren mit zirkulierender und stationärer Wirbelschicht.

6.5 Zirkulierende Wirbelschicht/Flugstaubsynthese (Synthol-Reaktor)

In diesem Reaktor, der auch als Synthol-Reaktor bezeichnet wird, wird der Katalysator vom einströmenden Synthesegas durch den eigentlichen Fischer-Tropsch-Reaktorteil transportiert, in welchem die Reaktionstemperatur erreicht wird und Wärmetausch erfolgt. Katalysator und Produkte verlassen diesen Reaktorteil kontinuierlich, und der Katalysator wird in einer Abtrenneinheit mittels Zyklonen vom ausströmenden Produktgas getrennt. Der Katalysator sammelt sich dann in einem Standrohr und kann zusammen mit frischem Katalysator erneut dem frischen Synthesegas zugegeben werden.

6.6 Stationäre Wirbelschicht

Dieser Reaktor ist als Weiterentwicklung des Syntholreaktors zu betrachten, er wird auch als SAS-Reaktor (*Sasol Advanced Synthol*) bezeichnet. Der Katalysator wird hier in einer stationären Wirbelschicht gehalten, und das frische Synthesegas strömt ähnlich wie beim Suspensionsreaktor unten über ein Verteilungssystem ein und sorgt für die notwendige Verwirbelung.

In beiden Reaktorsystemen ist ein kontinuierlicher Austausch von gebrauchtem Katalysator möglich. Der SAS-Reaktor hat gegenüber dem Synthol-Reaktor jedoch folgende Vorteile:

- geringere Anlagenkosten (Reaktorgröße);
- geringerer Katalysatorabrieb und –verlust;
- geringerer Druckverlust (Kompressionskosten);
- besseres Regelverhalten;

7 Ökonomie

Eine ökonomische Durchführbarkeit des Fischer-Tropsch-Verfahrens hängt von vielen Randbedingungen ab, die häufig auch politischer Natur sind. Als Einsatzstoffe kommen vor allem folgende Rohmaterialien in Frage [42,43,44]:

- preiswerte Kohle;
- Erdölbegleitgas, welches nicht abgefackelt werden darf;
- entlegene Erdgasfelder (stranded gas reserves);
- Teer- und Ölsande;
- Biomasse;

Die Reserven vieler dieser möglichen Einsatzstoffe, insbesondere Kohle, übersteigen die gewinnbaren Erdölvorräte bei weitem.

Derzeit geht man davon aus, dass die Errichtung einer Fischer-Tropsch-Anlage zur Kraftstoffherstellung ausgehend von Erdgas an Rohölpreisen von ca. 16 bis 18 USD pro Barrel lohnend ist. Nutzt man das Fischer-Tropsch-Verfahren hingegen zur Herstellung von Chemikalien wie zum Beispiel α -Olefinen oder sauerstoffhaltigen Verbindungen, dürfte dieser Schwellenwert wesentlich niedriger liegen.